

Франковск.118с. **10.** ТУ У24.1-32257423-121:2005. N, N'- дитіодиморфолін гранульований. Івано-Франківськ.2006. 13с. **11.** Методические указания «Измерение концентрации аэрозолей преимущественно фиброгенного действия », утвержденные Министерством здраво-охранения СССР 18.11.1987г., №443687. Москва.1988.36с. **12.** Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. [Текст] М., Химия. 1976. -431с..**13.** Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел. [Текст] / Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. - М.: Химия, 1973. -339с..**14.** Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. [Текст] М., Химия. 1974. -256С.

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 71.080.60

**Технологія отримання порошкового N, N'- дитіодиморфоліну/ Межиброцький В. П., Старчевський В. Л., Олійник Л. П. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2012. - № 68 (974). – С. 179-183. – Бібліогр.: 14 назв.**

Приведены результаты получения порошкообразного N, N'-дитиодиморфолина и влияния добавок поверхностно-активных веществ на снижение пылеобразования ДТДМ. В качестве адгезионных добавок использовали 50% водные растворы пропинолу, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярными массами 200, 300, 400 и 2000, которые распылялись над пастой ДТДМ непосредственно перед сушкой. Показана зависимость концентрации ДТДМ в воздухе от типа и концентрации адгезионной добавки. Установлено, что все исследованные добавки снижают пылеобразование порошкообразного ДТДМ при их концентрации 0.1-2.0% по отношению к ДТДМ, а после их концентрации 1.5% содержание ДТДМ в воздухе ниже ПДК.

**Ключевые слова:** N, N'-дитиодиморфолин, адгезия, поверхностно-активные вещества, пылеобразования.

The results of powdered N, N'-dytiodymorpholine and the influence of additives of surfactants to reduce the dust of DTDM are presented. 50% aqueous solutions of propinol and polyethylene glycol (PEG) with molecular masses of 200, 300, 400 and 2000 were used as adhesive additives, which were sawn over DTDM pasta just before drying. The dependence of DTDM concentration in the air on the type and concentration of adhesive additives has been shown. It was found that all studied supplements reduces dust formation of powdered DTDM at concentrations of 0.1-2.0% relative to DTDM, and DTDM content in the air is below MDC after their concentration of 1.5%.

**Keywords:** N, N'-dytiodymorpholin, adhesion, surface-active substances, dust.

УДК 666.61/.63 : 044.18

**О. Ю. ФЕДОРЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;

**М. А. ЧИРКІНА**, канд. техн. наук, , НУЦЗУ, Харків;

**Ю. Є. ШАПОВАЛОВА**, магістрант, НТУ «ХПІ»

## **ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ В УМОВАХ ЕНЕРГООЩАДНОЇ ТЕРМООБРОБКИ**

Визначені умови низькотемпературного синтезу щільноспеченої кераміки та розроблено технологічні принципи виготовлення виробів широкої номенклатури за швидкісних і тривалих умов енергоощадної термообробки.

**Ключові слова:** спікання, фазоутворення, оксидні композиції

### **Вступ. Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень**

Особливістю традиційних технологій щільноспеченої кераміки є висока енергоємність та використання імпортованих польовошпатових концентратів виробництва Росії, Туреччини, Фінляндії, Індії, що суттєво здорожує виробництво. Аналіз структури собівартості виробництва показує, що більше половини виробничих витрат складають витрати на паливо і сировину [1]. Беручи до уваги той факт, що потреба українських підприємств в природному газі і польовошпатові сировині задовольняється, в основному, за рахунок імпорту, а також враховуючи стійку тенденцію зростання цін [2], можна зробити висновок про те, що пріоритетними напрямками розвитку виробництва щільноспеченої кераміки є впровадження енергозберігаючих технологій, переорієнтація на використання власних сировинних ресурсів

© О. Ю. ФЕДОРЕНКО, М. А. ЧИРКІНА, Ю. Є., ШАПОВАЛОВА, 2012

та модернізація підприємств з урахуванням останніх технічних досягнень в галузі. При цьому основними резервами енергозбереження виробництва кераміки є перехід на одноразовий випал виробів при одночасному зменшенні температури і тривалості термообробки. Разом з тим при реалізації принципів ресурсо- та енергозбереження необхідно зберегти високу якість матеріалів у контексті їх функціонального призначення, що забезпечується досягненням максимального ступеня спікання та формування заданого фазового складу матеріалів. Вирішення цієї проблеми необхідно для збереження за щільноспеченою керамікою провідних позицій серед матеріалів будівельного, технічного та побутового призначення і визначає наукову і практичну актуальність даного напрямку.

Отримання енергоефективної щільноспеченої кераміки вимагає пошуку способів регулювання процесів утворення розплаву та формування кристалічних фаз в умовах інтенсифікованої термообробки. У цьому контексті велике значення набуває створення принципів проектування відповідних оксидних композицій. Ґрунтуючись на даних щодо будови системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [3] та результатах власних досліджень зроблено висновок про доцільність проектування складів мас щільноспечених керамічних виробів муліто-кремнеземного складу із зниженою температурою випалу в межах оксидних концентрацій тетраедру  $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{A}_3\text{S}_2-\text{S}$  [4].

### Результати досліджень та їх обговорення.

Нові дані про будову системи (рис. 1) дозволили встановити, що область оксидних композицій, яка наближена до грані  $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ , характеризується наявністю значної кількості евтектик та придатна для розробки мас для швидкісного випалу щільноспеченої кераміки. Оскільки умови форсованого випалу вимагають швидкого утворення рідкої фази для інтенсивного спікання матеріалу за короткий час, область оксидних композицій мас знаходиться в межах ділянки тетраедру, яка наближена до зони розташування

низькотемпературних евтектик тетраедрів, прилеглих до області системи, обмеженої сполуками  $\text{NAS}_6$ ,  $\text{KAS}_6$ ,  $\text{A}_3\text{S}_2$ ,  $\text{S}$  (тетраедри 48, 67, 68, 69 на рис. 1). Натомість в центральній частині тетраедру, в області, збагаченій  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , локалізовані оксидні композиції, що є основою для створення керамічних мас для тривалих режимів термообробки.

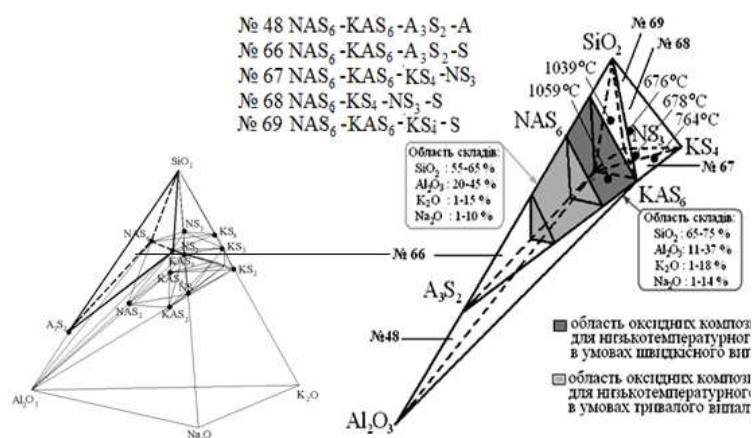


Рис. 1 - Области оксидних композицій для отримання мас низькотемпературного спікання на основі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

При створенні оксидних композицій для отримання різних видів щільноспеченої кераміки застосовано оригінальний підхід, що полягає у вивченні поведінки при нагріванні реальних полікомпонентних об'єктів шляхом моделювання їх фазоутворення з використанням діаграм стану фазоутворюючих оксидів [5]. Динаміка змін теоретичного фазового складу при термообробці мас дозволяє ще на етапі проектування оцінити ступінь спікання та склад продуктів термообробки, а також визначити температурний інтервал, в якому реалізація заданих властивостей є більш вірогідною (рис. 2).

Перевагою даного способу є можливість прогнозувати температуру утворення розплаву, на різних етапах випалу матеріалу, динаміку його накопичення та зміну властивостей. Це є вельми важливим для технології щільноспеченої кераміки, оскільки саме від якісних та кількісних характеристик розплаву залежить інтенсивність протікання дифузійних процесів, що визначають процеси спікання і фазоутворення, а отже – кінцевий склад і властивості виробів.

Такий підхід дозволяє визначити склад оксидних композицій, здатних до утворення необхідної і достатньої для спікання кількості розплаву з одного боку та виключення високотемпературної деформації виробів з іншого.

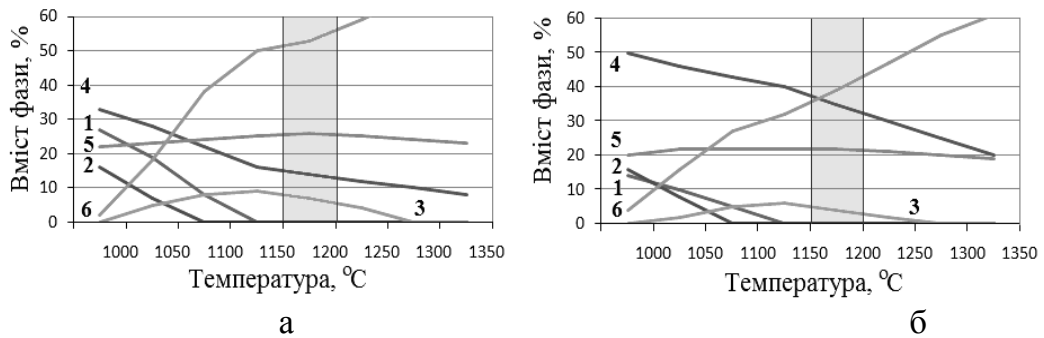


Рис. 2 - Теоретичний фазовий склад продуктів випалу модельних мас: фарфорової : а - та керамогранітної, б - 1 – KAS<sub>6</sub>; 2 – NAS<sub>6</sub>; 3 – KAS<sub>4</sub>; 4 – S; 5 – A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; б – розплав

В результаті прогнозування оцінки флюсоуючої здатності природних плавнів [6] отримані дані щодо кількісних та якісних характеристик розплавів, які утворюються при нагріванні кварц-польовошпатових матеріалів (КПШМ) в межах температур 1100÷1200 °С, що дозволило визначити найефективніші з них для низькотемпературного синтезу щільноспечених керамічних виробів в залежності від умов термообробки:

- для отримання керамограніту в умовах форсованого випалу – красновський та азовський сієніти, новогнатівський пегматит, долиньський граніт;
- для виготовлення фарфору за тривалими режимами випалу – пегматити грузливецькі, володимирські і лозуватські, граніти анадольські, кременівські, грузливецькі; лужні каоліни майдан-вільські, дубровські і грузливецькі;
- для використання у виробництві клінкерної кераміки з температурою формування до 1100 °С придатні граніти більшості проявів Приазовського кристалічного масиву, старокримські та хлібодарівські сієніти, відсів, що утворюються при їх переробці; для виготовлення світлозбарвлених клінкерних виробів доцільно використовувати відходи збагачення пегматитів та механічної обробки малозалізистих гранітів.

Теоретичні та експериментальні дослідження вітчизняної кварц-польовошпатової сировини (КПШС) природного і техногенного походження, зокрема визначення їх плавкості та високотемпературної в'язкості розплавів, дозволили сформулювати критерії вибору флюсоуючих компонентів технологічних сумішей для певних технологій щільноспеченої кераміки (табл. 1).

Таблиця 1 - Критерії вибору КПШМ для виробництва щільноспеченої кераміки

Вид продукції	Відзнаки хімічного складу				Характеристики розплаву при заданій температурі випалу		
	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O, мас. %	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO, мас. %	CaO + MgO, мас. %	кількість розплаву, %	в'язкість, Па·с	поверхневий натяг, Н/м
Керамічний клінкер	≥ 5	2÷3,5	3÷9	1÷6	≥ 40	10 <sup>3,7</sup> ÷10 <sup>5,0</sup>	0,35÷0,40
Керамогранітна плитка	≥ 7	1,0÷2,0	≤ 3,5	1÷3	≥ 75	10 <sup>3,0</sup> ÷10 <sup>3,7</sup>	0,26÷0,28
Фарфор:							
- господарчий	≥ 8	2÷3,0	≤ 0,2	≤ 1,5	≥ 90	10 <sup>3,7</sup> ÷10 <sup>4,7</sup>	0,28÷0,32
- санітарний	≥ 8	2÷3,0	≤ 0,5	≤ 2,5	≥ 80	10 <sup>3,7</sup> ÷10 <sup>4,7</sup>	0,28÷0,32
- лабораторний	≥ 8	2÷3,5	≤ 0,5	≤ 2,5	≥ 80	10 <sup>3,7</sup> ÷10 <sup>4,7</sup>	0,28÷0,32

Можливість використання природної кварц-польовошпатової сировини вітчизняних родовищ підтверджена результатами досліджень їх радіаційних властивостей та збагачуваності. Абсолютна більшості цих матеріалів належить до 1 класу радіаційної

безпеки ( $C_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), що свідчить про можливість їх використання як сировини при виготовленні керамічних виробів широкого вжитку. Проведені випробування збагачуваності КПШМ з використанням сухої електромагнітної сепарації показали можливість мінімізації вмісту барвних оксидів до рівня, відповідного вимогам до якості КПШС в технології тонкої кераміки за умови, що сумарний вміст забарвлюючих оксидів в породі не перевищує 4,0 мас. %. При цьому позитивними факторами, що забезпечують максимально повне видалення забарвлюючих домішок, є збільшення ступеню подрібнення порід та підвищення напруженості поля до  $200 \div 225 \text{ А/м}$  [7].

З використанням отриманої інформації щодо складу та технологічних властивостей вітчизняної КПШС створено електронну базу даних «Плавні», яка працює в діалоговому режимі під управлінням системи *IBM DB2 Database v.9* та дозволяє проводити пошук КПШС за основними критеріями, що визначають можливість застосування матеріалів в різних керамічних технологіях у відповідності до вимог конкретного виробництва [8].

Розроблені засади отримання щільноспечених керамічних матеріалів низькотемпературного синтезу реалізовані при створенні енергозберігаючих технологій виробів грубої і тонкої кераміки будівельного, господарчого і технічного призначення. Технологічні принципи одержання щільно-спечених матеріалів в умовах форсованої і тривалої термообробки викладені в табл. 2.

Використання технологічних принципів розробки оксидних та сировинних композицій щільноспечених матеріалів з регульованим фазовим складом дозволили одержати клінкерні керамічні вироби при  $1050 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , керамогранітну плитку при  $1150 \div 1170 \text{ }^\circ\text{C}$  та низькотемпературний фарфор широкої номенклатури з температурою формування  $1150 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , які відповідають вимогам діючих стандартів до якості виробів [9–11].

Таблиця 2 - Технологічні принципи отримання щільноспечених виробів

Рекомендовані аспекти	Для форсованого випалу	Для тривалого випалу
Параметри термообробки:		
- температура, $^\circ\text{C}$	$1100 \div 1150 \text{ }^\circ\text{C}$	$1100 \div 1150 \text{ }^\circ\text{C}$
- тривалість, год	$0,8 \div 1$	$9 \div 12$
Межі концентрацій оксидів, мас. %:		
- $\text{Na}_2\text{O}$	$1 \div 14$	$1 \div 10$
- $\text{K}_2\text{O}$	$1 \div 18$	$1 \div 15$
- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$11 \div 37$	$20 \div 45$
- $\text{SiO}_2$	$65 \div 75$	$55 \div 65$
Характеристики розплаву:		
- кількість, об. %	$30 \div 35$	$45 \div 55$
- вязкість, Па·с	$10^{3,3} \div 10^{4,0}$	$10^{3,7} \div 10^{4,7}$
- поверхневий натяг, Н/м	$0,26 \div 0,28$	$0,28 \div 0,32$
Іони-інтенсифікатори спікання та фазоутворення	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+} (\text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{3+})$

## Висновки

За рахунок одночасної активації процесів рідкофазового спікання і фазоутворення суттєво знижено температуру формування щільноспечених керамічних матеріалів із заданим фазовим складом, що дозволило зменшити енергоємність термообробки та скоротити технологічні витрати виробництва. Визначені технологічні принципи отримання енергоефективних щільноспечених виробів в умовах швидкісних і тривалих режимів термообробки. Ефективність теоретичних та експериментальних результатів роботи підтверджено створенням та реалізацією енергоощадних технологій в умовах виробництва клінкерної кераміки (ТЗОВ «Керамейя»), керамогранітної плитки (ЗАО «Zeus Ceramica») та господарчого фарфору (ТОВ «Баранівський фарфоровий завод»).

**Список літератури:** 1. Materials of Output Seminar on Energy Conservation in Ceramic Industry (UNIDO), Japan- Bangladesh-Sri Lanka (1994). 2. Минеральные ресурсы мира. Статистика: справочник [Текст]. – М.: ИАЦ «Минерал», 2001. – режим доступу [www.mineral.ru/facts/prices/](http://www.mineral.ru/facts/prices/). 3. Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31 [Електронний ресурс]– 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) : кольор. ; 12 см. – (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v. 3.1.0, 2006).– Назва з титул. екрану. – ISBN 0-916094-04-9. 4. Федоренко О. Ю. Теоретичні принципи отримання щільноспеченої кераміки за умов енергоощадної термообробки [Текст] / О.Ю. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2012. – № 1. – С. 113 – 117. 5. Федоренко О. Ю. Теоретичні основи синтезу енергоефективних щільноспечених керамічних матеріалів [Текст] / О. Ю. Федоренко // Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2011: VII Międzynarod. nauk.-prakt. konf., 07-15 listop. 2011 r.: tekst wykl. – Przemysł, 2011. – Vol. 48: Chemia i chemiczne technologie. – 2011. – S. 89 – 92. 6. Федоренко О. Ю. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польово-шпатових матеріалів в керамічному виробництві [Текст] / О. Ю. Федоренко, М. А. Чиркіна, К. М. Фірсов // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 48 – 52. 7. Федоренко О. Ю. Дослідження збагачуваності кварц-польовошпатової сировини України та перспективи її використання [Текст] / О. Ю. Федоренко // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/5. – С. 54 – 57. 8. Федоренко О. Ю. Системний підхід до збору та використання інформації щодо вітчизняної сировинної бази кварц-польовошпатових матеріалів [Текст] / [О. Ю. Федоренко, М. І. Пущенко, М. Г. Рудий та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 6. – С. 189 – 193. 9. Ryshchenko M. Possibility of obtaining ceramogranite using quartz-feldspar raw material from Ukraine // [M. Ryshchenko, L. Shchukina, E. Fedorenko, K. Firsov] // Glass and Ceramics. – 2008. – Vol. 65, Iss. 1 – 2. – P. 23 – 26. 10. Методологические и технологические аспекты разработки составов и технологии керамогранитной плитки на основе кварц-полевошпатового сырья Украины [Текст] / [Е. Ю. Федоренко, М. И. Рьщенко, К. Н. Фирсов, К. П. та ін.] // Будівельні матеріали та виробництво. – 2011. – № 2(67). – С. 2 – 7. 11. Ryshchenko M. Microstructure and properties of lower-temperature porcelain / [M. Ryshchenko, E. Fedorenko, M. Chirkina, É. Karyakina, S. Zozulya] // Glass and Ceramics. – 2009. – Vol. 66, № 11-12. – P. 393 – 396.

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 666.61/.63 : 044.18

**Технологічні аспекти отримання щільноспеченої кераміки в умовах енергоощадної термообробки/ Федоренко О. Ю., Чиркіна М. А., Шаповалова Ю. Є.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2012. - № 68 (974). – С. 183-187. – Бібліогр.: 11 назв.

Определены условия низкотемпературного синтеза плотноспеченной керамики и разработаны технологические принципы изготовления изделий широкой номенклатуры при скоростных и длительных условиях энергосберегающей термообработки.

**Ключевые слова:** спекание, фазообразование, оксидные композиции, принципы выбора.

The conditions of low temperature synthesis of densely sintered ceramics were determined and the technological principles of a wide range products manufacture for accelerated and prolonged conditions of energy saving treatment were developed.

**Keywords:** sintering, nucleation, oxide composition, principles of choice.