

## Розділ 3

# КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

УДК 666.3

## ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ДЕРЕВООБРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Ірина Суббота**, к. т. н., доц.,  
**Лариса Спасьонова**, к. х. н., доц.,  
**Катерина Фесун**

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Метою дослідження було вивчення властивостей керамічних мас на основі місцевої мінеральної сировини шляхом модифікації її відходами деревообробної промисловості. Сучасні будівельні матеріали є довговічними, екологічними та природними. Вони забезпечують підвищену комфортність будівель завдяки створенню сприятливого температурного клімату та вологості приміщень. Застосування промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів сприяє зниженню матеріалоемності та енергоемності виробництва. Також впровадження вторинної сировини дозволяє зменшити використання мінеральних ресурсів і знизити собівартість готової продукції. Для виробництва матеріалів будівельного призначення застосовували місцеву полімінеральну глинисту сировину в композиції з відходами деревообробної промисловості. Результати проведених досліджень показали, що оптимальна міцність зразків досягається при використанні сировинної суміші і добавок,

що вигорають, однакової дисперсності. Встановлено, що збільшення дисперсності добавок, що вигорають, і температури випалу зразків сприяє збільшенню міцності отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** глиниста сировина, відходи деревообробної промисловості, керамічні матеріали, будівельна кераміка.

**Abstract.** The purpose of the study was to explore the properties of ceramic masses based on local mineral raw materials by modifying them with waste from the woodworking industry. Modern building materials are durable, ecological, and natural. They provide increased comfort of buildings due to the creation of a favorable temperature climate and humidity of the premises. The use of industrial waste in the production of building materials helps to reduce the material and energy intensity of production. Also, the introduction of secondary raw materials allows to reduce the use of mineral resources and reduce the cost of finished products. To produce construction materials, local polymineral clay raw materials were used in a composition with waste from the woodworking industry. The results of the conducted research showed that the optimal strength of the samples is achieved in case of using a mixture of raw materials and burning additives of the same dispersion. It was defined that increasing the dispersion of additives that burn out and the firing temperature of the samples contributes to increasing the strength of the obtained materials.

**Key words:** clay raw materials, woodworking industry waste, ceramic materials, building ceramics.

Базова галузь будівельної промисловості – виробництво будівельних матеріалів – у зв'язку з високою енергоємністю є однією з найбільш постраждалих під час військових дій. В даний час постає питання про гостру нестачу сучасних будівельних матеріалів та виробів. Україна має всі можливості для розвитку виробництва будівельних матеріалів. Зростання обсягів вітчизняного виробництва будівельних матеріалів та розробка нових видів кераміки є сьогодні актуальним і одним із пріоритетних напрямів виведення будівництва із кризової ситуації. Однак виснаження запасів високоякісних глин призводить до необхідності ширшого використання місцевої сировини для кераміки будівельного призначення.

Для реалізації потенціалу місцевої мінеральної сировини та впливу на її властивості різних добавок необхідно вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при сушінні та випаленні глин та їх сумішей. Застосування мінеральних та органічних

промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів є одним із основних напрямків зниження матеріаломісткості та енергоємності цього багатотоннажного виробництва. Ці відходи за своїм хімічним складом і технічними властивостями близькі до природної сировини, а в багатьох випадках мають ряд переваг такі як попередня термічна обробка, підвищена дисперсність та інші.

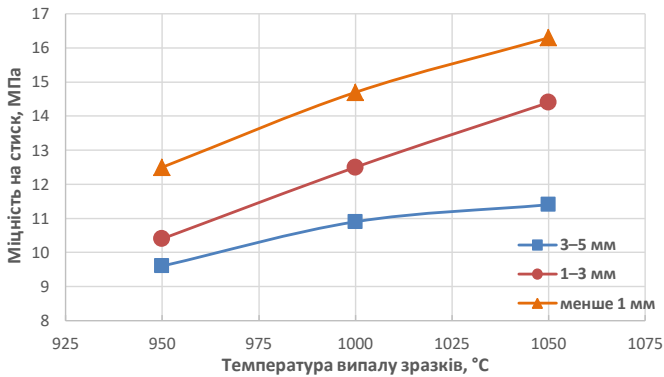
Утилізація промислових відходів сприяє розширенню сировинної бази керамічної промисловості, будучи економічно ефективною і спрямована на вирішення екологічних та соціальних проблем. Застосування вторинної сировини дає можливість зменшити споживання мінерально-сировинних ресурсів і знизить собівартість готової продукції, оскільки відходи в 2–3 рази дешевші за природну сировину.

Для виробництва ефективних будівельних матеріалів використовують відходи деревообробної промисловості, такі як тирса, стружка, деревне борошно, кора тощо. Застосування матеріалів на основі деревних відходів, поряд з високими техніко-економічними показниками, забезпечує архітектурну виразність, гарний повітрообмін та мікроклімат приміщень, покращені теплотехнічні показники.

Метою даної роботи було дослідження впливу відходів деревообробної промисловості на характеристики керамічних матеріалів з місцевої легкоплавкої глини Київського області.

Відходи деревообробної промисловості такі як тирса і деревна зола вводили в керамічну масу у кількості до 10 %. Вони використовуються як пароутворююча складова, що сприяє економії енергії при випаленні. У ході проведених досліджень вивчали вплив дисперсності добавки відходів деревообробки на міцність отриманих зразків.

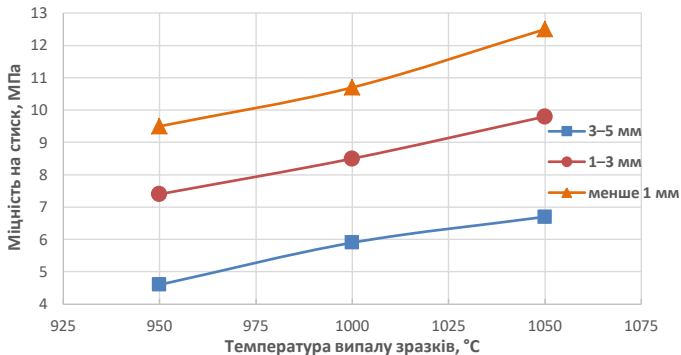
В роботі вивчали вплив дисперсності вигоряючої добавки (тирса) на міцність зразків при різних температурах випалу. На рис. 1 показана залежність міцності зразків на стиск залежно від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу. Дисперсність вихідної глинистого сировини становила менше ніж 1 мм.



**Рисунок 1** – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 1,0 мм

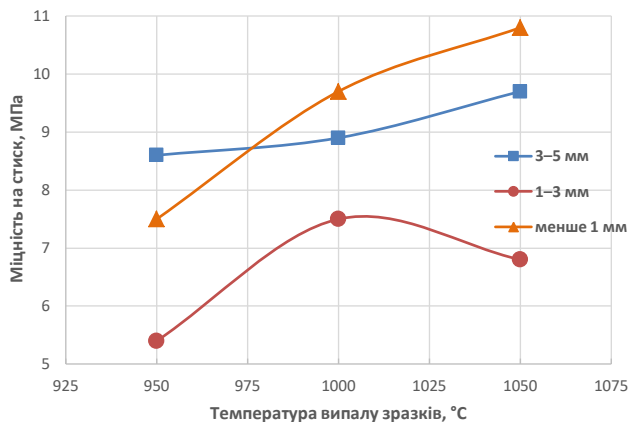
Аналіз отриманих результатів показав, що кращі показники міцності досягалися у зразках при дисперсності вихідної глинистої сировини та тирси при співвідношенні 1 : 1.

Результати дослідження міцності в залежності від температури випалу і дисперсності добавки, що вигорає при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,8 мм наведені на рис. 2.



**Рисунок 2** – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,8 мм

На рис. 3 наведені результати дослідження впливу добавки, що вигорає, залежно від температури випалу при дисперсності вихідної глинистої сировини менше 0,5 мм.



**Рисунок 3** – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,5 мм

Результати проведених досліджень показали, що оптимальна міцність зразків досягається при використанні сировинної суміші і добавок, що вигорають, однакової дисперсності. Встановлено, що збільшення дисперсності добавок, що вигорають, і температури випалу зразків сприяє збільшенню міцності отриманих матеріалів.

### Список літератури

1. Clifton, E. Beyer. Ceramic Technology and Its Impact on Curriculum Development in Industrial Technology University of Wisconsin. Madison, 1991. 396 p.
2. Wolfram, Höland, George, H. Beall. Glass – ceramic Technology. Wiley – American Ceramic Society, 2020. 448 p.

УДК 666.1+622:502.7:553.068.546.711

## УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ З ВИКОРИСТАННЯМ СКЛЯНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Наталія Жданюк, к. т. н.,  
Катерина Криворучко  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** У роботі вивчено можливість утилізації відходів збагачення залізних руд за скляною технологією. Вивчено вплив добавок MgO и Na<sub>2</sub>O до відходів рудозбагачення на технологічні характеристики синтезованого скла. Встановлено оптимальну температуру синтезу, відпалу та кристалізації зразків скла у системі (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO)-SiO<sub>2</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O. Розроблено склади нових склокристалічних матеріалів з декоративними властивостями, що дозволить утилізувати відходи рудозбагачення залізних руд та значно підвищити рівень екологічної безпеки району їх накопичення.

**Ключові слова:** відходи гірничо-металургійного комплексу, склоутворення, кристалізаційна здатність, термічний коефіцієнт лінійного розширення, в'язкість.

**Abstract.** The article explores the possibility of recycling iron ore enrichment by glass technology. Based on the research, the influence of MgO and Na<sub>2</sub>O additives on the ore wastes on the technological characteristics of the synthesized glass was established. The optimum temperature for synthesis, annealing and crystallization of glass samples in the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO)-SiO<sub>2</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O system was determined. Warehouses of new glass-crystalline materials with decorative properties have been developed, which will allow utilization of iron ore ore dressing waste and significantly increase the environmental safety level of their accumulation area.

**Key words:** wastes of the mining and metallurgical complex, glass formation, crystallization ability, thermal coefficient of linear expansion, viscosity.

**Виклад матеріалу.** Внаслідок роботи гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) Кривбасу накопиченні відвали порід, так званих «хвостів» збагачення, що створюють серйозні економічні та екологічні проблеми [1].

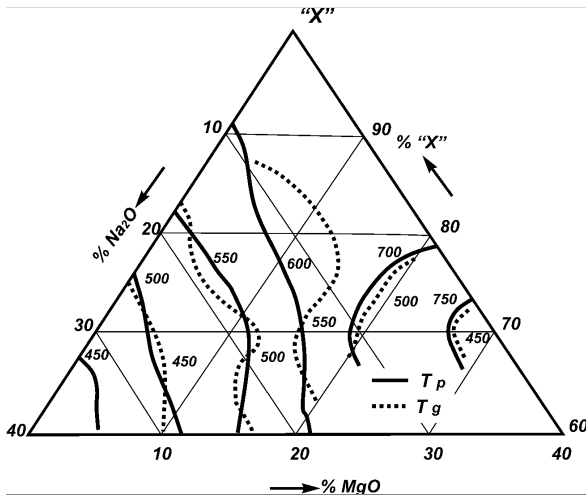
«Хвости» збагачення руд представляють собою пісок темно-сірого кольору з високим вмістом заліза. Вони можуть бути віднесені до феро- та феросилікатних систем. Специфічною особливістю відходів рудозбагачення ГЗК Криворізьського басейну є неймовірно висока кількість оксидів заліза (12–15 мас. %) [2]. При цьому Ферум(II) оксид та Ферум(III) оксид містяться приблизно у однакових кількостях. Основним компонентом хвостів рудозбагачення є Силіцій(IV) оксид. У відходах присутні у невеликих кількостях оксиди лужноземельних металів, алюміній оксид, а також фосфор та сірка, вміст яких незначний. Таким чином, у хвостах рудозбагачення присутні всі ті компоненти, що у тій чи іншій мірі містяться у більшості стекел. Виключення складають тільки оксиди заліза.

У зв'язку з переважаючим вмістом кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ) і оксидів заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{FeO}$ ), даний склад можна розглядати як бінарну систему. Така система характеризується високою тугоплавкістю та не може безпосередньо бути використана у класичній скляній технології [3]. Тому до складу шихти, крім відходів рудозбагачення потрібно ввести компоненти, що понижують температуру варки – плавні. У даній роботі, у якості підшихтовки використано  $\text{MgO}$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  [4].

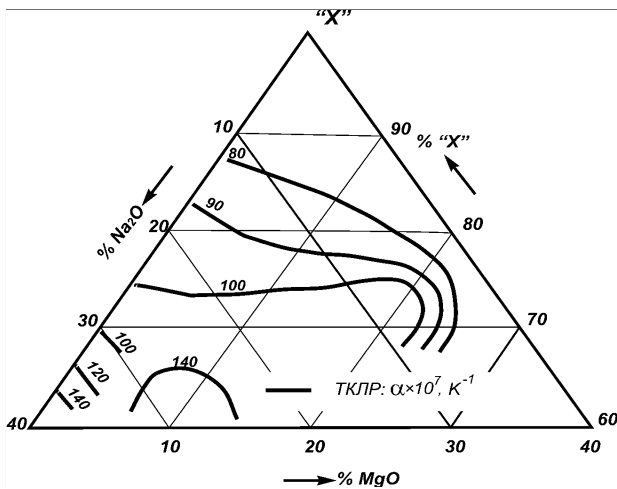
В'язкісні характеристики стекел даної системи не можуть бути визначені безпосередньо за класичними методами оскільки дані склади дуже схильні до кристалізації [5]. Тому ми обмежились двома характеристичними температурами, а саме: температурою відпау  $T_g$  і температурою розм'якшення під навантаженням  $T_r$ . Вони побічно можуть надати уявлення про еволюцію в'язкості в певному інтервалі температур. Ці температури були визначені методом дилатометрії (рис. 1).

Найбільш тугоплавкими є висомагнезійні склади. Можна констатувати, що фронт ізолій  $T_g$ , і  $T_r$  в бік зниження їх значень віддаляється спочатку від цих складів, а потім від сторони трикутника «Х» –  $\text{MgO}$ . Сильну флюсуючу дію надає  $\text{Na}_2\text{O}$  [4].

Розраховані значення ТКЛР стекел представлені у вигляді діаграми на рис. 2.



**Рисунок 1** – Розподіл дилатометричних температур розм'якшення ( $T_p$ ) та температури відпалу ( $T_g$ ) у системі (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO)-SiO<sub>2</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O

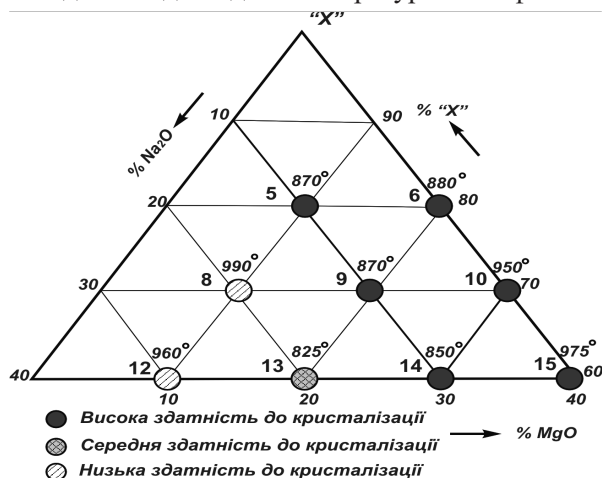


**Рисунок 2** – Розподіл значень ТКЛП у системі (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO)-SiO<sub>2</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O



В досліджуваній системі ТКЛР змінюється в діапазоні  $(8 \div 140) \times 10^{-7}$ ,  $K^{-1}$ . Переважний вплив на збільшення ТКЛР Р в області високомагнезійних складів виказує зменшення вмісту MgO, а потім – збільшення вмісту  $Na_2O$ .

На рис. 3 наведена бальна оцінка здатності до кристалізації декотрих складів та відповідна температура екзоэффекта.



**Рисунок 3** – Здатність до кристалізації стекл у системі  $(Fe_2O_3-FeO)-SiO_2-MgO-Na_2O$

Закристалізовані зразки непрогнозовано покращували або погіршували свої декоративні властивості у порівнянні з вихідними.

Рентгенофазовий аналіз був здійснений вибірково для двох складів, позначених точками 2 і 5. Як витікає з рентгенограми, в продуктах кристалізації широко представлені мінерали на основі оксидів феруму; гематит –  $Fe_2O_3$ ; ферит –  $Fe_3O_4$ ; феро-магнезійальна шпінель –  $MgO \cdot Fe_2O_3$ . Присутні також силікати кальцію і магнію: діопсид –  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ; кліноенстатит –  $MgO \cdot SiO_2$ . У висококремнеземистого складу № 2 в продуктах кристалізації приступний також кристобаліт –  $SiO_2$ .

Важливою технологічною властивістю розплаву є здатність до формування. Для всіх зразків можуть бути застосовані наступні

методи: вилив в форму або прокат [6]. Всі склади, крім 1,3 та 14 показали високі формувальні властивості.

Більшість зразків мали глибокий чорний колір та глянцеву поверхню, зразки № 5 та 13 а деякі мали розводи оливкового на димчаго кольору відповідно. Після кристалізації зразки скла з підвищеним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  набували бурого відтінку, що пояснюється наявністю фериту та погіршує декоративні властивості (рис. 4).



**Рисунок 4** – Фотографії отриманих зразків скла та склокристалічних матеріалів

Враховуючи всі характеристики зразків можна констатувати, що для виробництва лицювальних матеріалів можуть бути використані склади № 2, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 15. Оптимальними складами є 5, 6, 10 та 15.

### **ВИСНОВКИ**

У роботі проведено комплексне дослідження склоутворення у системах  $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\text{MgO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ . Вивчено вплив хімічного складу на варильні та формувальні характеристики скляної маси, а також визначено температури відпалу і розм'якшення скла.

Встановлені оптимальні склади шихти для отримання облицювальних матеріалів з високими технологічними характеристиками та декоративним ефектом.

Досліджено кристалізаційну здатність складів у системах  $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\text{MgO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ . Для всіх складів визначений оптимальні режими термообробки з метою отримання

склокристалічних матеріалів та вивчено вплив хімічного складу на властивості ситалів.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили, що технологічні властивості силікатних розплавів на основі відходів рудозбагачення можуть бути утилізовані за скляною технологією.

### Список літератури

1. Губіна В. Г., Кадошніков В. М., Заборовський В. С., Кузенко С. В., Горлицький Б. О., Бондаренко Г. М. Вивчення можливості використання відходів збагачення залістистих кварцитів в народному господарстві. Зб. наук. пр. ІГНС НАН України «Геохімія та екологія». Вип. 14. Київ, 2007. С. 156–165.
2. Piatak, N. M., Parsons, M. B., Seal II, R. R. Characteristics and environmental aspects of slag : a review. *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
3. Племянніков М. М., Жданюк Н. В. Феросілікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021, № 2. С. 95–103.
4. Сметана О. М., Сметана Н. А. Літогеохімічна концепція поводження з відходами збагачення руд. *Екологія і природокористування*. 2011. Вип. 14. С. 178–184.
5. Племянніков М. М., Жданюк Н. В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 2020. № 42. P. 51–58.
6. Жданюк Н. В., Племянніков М. М. Новий склокристалічний матеріал на основі відходів металургійних виробництв. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова (Харків, 7–8 листоп., 2019 р.). Харків, 2019. С. 126.

УДК 628.316.12:666.3-1

## КЕРАМІЧНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАОЛІНУ

**Володимир Павленко**, к. т. н., доц.,

**Вікторія Тобілко**, к. т. н., доц.,

**Антоніна Бондарсва**

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Представлені результати розробки термохімічного методу отримання поруватих матеріалів мулітової структури. Показано, що сорбційні властивості можуть бути покращені шляхом нанесення шару цеоліту.

**Ключові слова:** каолін, муліт, поруватий матеріал, цеоліт.

**Abstract.** The presented results of the development of a thermochemical method for obtaining porous materials with a mullite structure. It is shown that the sorption properties can be improved by applying a layer of zeolite.

**Key words:** kaolin, mullite, porous materials, zeolite.

Розробка ефективних сорбційних матеріалів для вилучення з водних середовищ важких металів, радіонуклідів, органічних речовин та інших токсикантів на основі дешевої та доступної сировини є актуальним екологічним завданням сьогодення. Природні шаруваті алюмосилікати та продукти їх модифікації, зокрема, поруваті керамічні матеріали, є перспективною силікатною сировиною для одержання сорбентів. На їх основі можна синтезувати зразки із широко розвиненою поруватою структурою, які відрізняються високою термо- та кислотостійкістю, механічною міцністю, сорбційною здатністю і селективністю [1]. На ефективність застосування поруватої кераміки у водоочищенні суттєво впливає як морфологія поверхні сорбентів, так і форма та розміри пор. Основними методами формування поруватих керамічних структур, як відомо, є використання вихідної сировини монофракційного складу, введення добавок, які сприяють утворенню пор,

зокрема, вигоряючих, хімічне пороутворення, спучування при термообробці та інші методи [2; 3].

В даній роботі для синтезу поруватих керамічних матеріалів запропоновано термохімічний метод активації гранульованих зразків, виготовлених на основі каоліну Глуховецького родовища. Відомо, що при температурах вище 1000 °С в каолініті, основному пороудоутворюючому мінералі каолінових глин, відбуваються структурні перетворення з утворенням муліту і виділенням аморфного діоксиду кремнію, який добре розчиняється у розчинах гідроксидів лужних металів. При наступній обробці продукту випалу розчинами гідроксиду натрію аморфний кремнезем переходить в розчин з отриманням пористого керамічного матеріалу мулітової структури.

З іншої сторони, фізико-хімічні характеристики пористої кераміки, в першу чергу сорбційні, можуть бути поліпшені шляхом осадження на її поверхні речовин з активними функціональними групами, в тому числі, цеолітів. Отримані при цьому нові матеріали, зберігаючи фізико-хімічні та механічні властивості керамічної матриці, набувають нових характеристик, зокрема, підвищену селективність та обмінну ємність [4; 5].

Метою даної роботи було одержання поруватих керамічних матеріалів для захисту водного середовища від забруднення іонами важких металів. Для досягнення поставленої задачі було отримано спочатку порувату силікатну матрицю, шляхом високо-температурної активації каолінових гранул з наступною обробкою продуктів випалу лужними розчинами. При цьому досліджували вплив температури, концентрації розчину та часу вилуговування на хімічний та мінералогічний склад отриманих фаз та їх фізико-хімічні властивості.

Гранули на основі каоліну отримували методом пластичного формування. Одержані зразки розміром 5–6 мм після висушування випалювали у муфельній печі при температурі 1100 °С впродовж декількох годин. Після цього керамічні матриці на основі муліту, отримані термохімічним методом, обробляли сумішшю розчинів силікату та алюмінату натрію з метою осадження на їх поверхні

цеолітних фаз і визначали фазовий склад та фізико-хімічних характеристики одержаних матеріалів.

Для визначення хімічного і мінералогічного складу вихідних зразків та продуктів синтезу використовували методи хімічного, рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу.

В результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови процесу термохімічної активації каолінових гранул, які дозволяють практично повністю видалити аморфний діоксид кремнію з термообробленого каоліну і отримати керамічний матеріал на основі муліту хімічного складу 63–65 %  $Al_2O_3$ , 23–25 %  $SiO_2$ . Синтезовані зразки мають загальну пористість 45–52 %, міцність на стиск 37–40 МПа і можуть бути використані в якості неорганічної матриці для виготовлення ефективних сорбентів та пористих фільтруючих матеріалів. Мулітова структура отриманих пористих керамічних матеріалів підтверджена рентгенофазовим та диференційно-термічними аналізами.

Встановлено, що характеристики цеолітної фази та фізико-хімічні властивості одержаного матеріалу залежать від умов синтезу. Показано, що при певних умовах проведення синтезу (температура, час перемішування, співвідношення компонентів) сорбційні властивості модифікованого матеріалу щодо іонів кобальту значно вище, ніж у вихідного. Комплексне фізико-хімічне дослідження складу цеолітної фази показало, що вона за своїми рентгенографічними та кристалооптичними характеристиками представлена цеолітом NaP (філіпсит). Отриманий модифікований керамічний матеріал має високу сорбційну здатність до катіонів металів, зокрема, ступінь вилучення іонів кобальту з модельних розчинів, які містять  $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ Co}^{2+}$ , перевищує 93 %.

Таким чином, керамічні пористі матеріали на основі каоліну, модифіковані цеолітами, можуть бути перспективними матеріалами для вилучення важких металів та інших токсикантів з природних водних об'єктів та промислових стоків.

### Список літератури

1. Sujin, Lee, Jang-Hoon, Ha, Jongman, Lee, et al. Preparation and Characterization of a Low-Cost and Natural Material-Based Reticulated Porous Diatomite-Kaolin Composite. Appl. Sci., 2020. 10 (6), 2125.
2. David, O. Obada, David Dodoo-Arhin, et al. The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity of kaolin based ceramics using different pore formers. Results in Physics, 2017. 2718–2727.
3. Majid, M. Shukur, Firas, J. Hmood, Shahad, J. Jasim. Preparation of porous ceramic material from waste glass and calcined kaolin using yeast as pore forming agent. IJMET, 2019. 10 (01), 52–61.
4. Mei, Hong, Lingyun, Yu, Yanding, Wang, et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. Chemical Engineering Journal, 2019. 359, 363–372.
5. Eduardo, Díez, Cinthya, Redondo, José María, Gómez, et al. Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions. Water, 2023. 15, 270.

УДК 666.3

## МІСЦЕВА МІНЕРАЛЬНА СИРОВИНА КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ ЯК ОСНОВА СУЧАСНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Лариса Спасьонова**, к. х. н., доц.,

**Ірина Суббота**, к. т. н., доц.,

**Катерина Оленчук**

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Об'єктом дослідження є властивості керамічних мас на основі місцевої легкоплавкої глинистої сировини Київської області України шляхом регулювання хіміко-мінералогічного складу та технологічних режимів. Для виробництва матеріалів будівельного призначення застосовують в основному полімінеральні глинисті композиції з додаванням природної мінеральної сировини. Для ефективного застосування цих матеріалів необхідно вивчити їх технологічні властивості. Тому актуальним залишається питання дослідження мас на основі

легкоплавких глин для виробництва будівельної кераміки. Для вирішення поставленої задачі з одержання керамічного матеріалу з місцевої сировини використовували сучасні фізико-хімічні і фізико-технологічні методи дослідження сировинних матеріалів і мас на їх основі. Проведені дослідження свідчать, що місцева мінеральна сировина при відпрацюванні технологічних режимів може бути використана для виробництва будівельної кераміки, яка так необхідна буде після закінчення воєнного стану і для відновлення України.

**Ключові слова:** легкоплавка глиниста сировина, шлікер, керамічні матеріали, будівельна кераміка.

**Abstract.** The object of research is the properties of ceramic masses based on local low-melting clay raw materials of the Kyiv region of Ukraine by adjusting the chemical and mineralogical composition and technological modes. Polymineral clay compositions with the addition of natural mineral raw materials are mainly used to produce construction materials. For effective use of these materials, it is necessary to explore their technological properties. Therefore, the question of researching masses based on low-melting clays to produce construction ceramics remains relevant. Modern physics-chemical and physics-technological methods of research of raw materials and masses based on them were used to solve the task of obtaining ceramics from local raw materials. The conducted studies show that local mineral raw materials, with the development of technological regimes, can be used to produce building ceramics, which will be so necessary after the end of martial law and for the restoration of Ukraine.

**Key words:** low-melting clay raw materials, schlicker, ceramic materials, building ceramics.

Різноманітне застосування кераміки з кожним роком вимагає розробки все нових типів керамічних мас і більш сучасних енергозберігаючих і ресурсозберігаючих способів їх виробництва. Виснаження запасів високоякісних глин призводить до необхідності знаходження нових видів керамічних мас, реалізуючи потенціал місцевої мінеральної сировини. Тому вивчення можливості використання місцевої легкоплавкої глини Київського регіону для виготовлення керамічних мас залишається актуальним і наразі.

Місцева легкоплавка глина [1] є напівкислою, помірно-пластичною з числом пластичності 12 і вогнетривкістю менше 1350 °С. Вміст оксидів, що забарвлюють керамічну масу, становить біля 5 %. В результаті рентгенографічного дослідження глин



Київщини встановлено, що основними мінералами їх становить гідрослюда та незначна кількість монтморилоніту.

Таким чином, глина є монтморилоніто-гідрослюдистою. Термогравіметричний аналіз показав наявність ендотермічних ефектів при 100...170, 650...750 та 800...890 °С, що підтвердив наявність у глині незначної кількості монтморилоніту. Ендотермічний ефект при 780 °С показав також наявність в даній легкоплавкій глині кальциту.

Відомі численні способи модифікації легкоплавкої керамічної сировини за допомогою додавання в керамічну масу техногенних відходів, хімічних реагентів, компонентів, що пластифікують, та інших добавок, при введенні яких обов'язковою умовою є отримання мас з необхідними характеристиками.

При дослідженнях отримання керамічної маси, що має властивості майолікової, до вихідної сировини додавали пластичну глину родовища Черкаської області. Також для досягнення необхідної температури плавлення в масу вводили бій скла. В якості електроліту використовували соду.

Сировинну масу готували шлікерним способом, який є найбільш ефективним при використанні суміші неоднорідних глин. Сировинні компоненти загрузали в кульовий млин, в якому методом сумісного помелу готували масу протягом 3–3,5 год. При виготовленні керамічних виробів шлікерним методом необхідно мати уявлення про ливарні властивості керамічних мас, так як від них залежать властивості готових виробів. Головним з них є достатня текучість при мінімальній вологості керамічної маси, низький рівень загустіння, хороші фільтраційні властивості, стійкість до розшарування. Після приготування визначили вологість отриманого шлікеру та його текучість. Вологість складала 31–33 %, текучість 8–10 с, а після витримки протягом 30 хв – 12–18 с.

Поряд з в'язкістю і швидкістю загустіння керамічного шлікеру необхідно знати ступінь його водовіддачі, яка обумовлює швидкість набору маси у гіпсових формах і тривалість формування виробів у формах. Швидкість набору маси в залежності від товщини напівфабрикату складала від 1,5 до 3 год. Після

приготування шлікеру готували зразки, які висушували та випалювали. Температура випалу складала 950...1000 °С.

При вивченні технологічних властивостей керамічних мас одним із суттєвих показників є ступінь спікання виробів, від якої в значній мірі залежить строк служби кераміки та її теплопровідні властивості. Для характеристики якості спікання отриманих зразків визначали величину їх водопоглинання, яка становила 3–7 %. Для оцінювання поведінки напівфабрикату при сушінні, визначення швидкості підйому температури та отримання зразків необхідних розмірів визначали усадку при сушінні та загальну усадку. Повітряна усадка становила 4,0–4,1 %, а загальна 12,0–12,4 %. Проведені технологічні випробування досліджуваних мас показали, що вони легко розріджуються, мають задовільні ливарні властивості та добре спікаються.

Проведені дослідження показали, що місцева мінеральна сировина при відпрацюванні технологічних режимів може бути використана для виробництва будівельної кераміки, яка так необхідна буде після закінчення воєнного стану і для відновлення України.

### Список літератури

1. Spasonova, L., Subota, I., Sholom, A. Devising technology for utilizing water treatment waste to produce ceramic building materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. № 1/10 (109). 2021. P. 14–22. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/225256/225251>

УДК 66.067.124-026.772:502.17](043.2)

## ГРАНУЛЬОВАНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

**Максим Германюк,  
Антоніна Бондарєва, асистент**

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Одержано гранульовані керамічні матеріали на основі каолініту та нульвалентного заліза для захисту навколишнього середовища. Встановлено, що додавання до складу керамічної маси пороутворювачів дозволяє збільшити кількість нанесеного шару нульвалентного заліза на поверхню гранул. Вивчено механічні та фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів. Показано, що залізовмісні гранули є перспективними матеріалами для захисту навколишнього середовища, а саме можуть використовуватись як сорбенти для доочищення стічних вод від забруднень важкими металами.

**Ключові слова:** каолінит, активоване вугілля, полівініловий спирт, нульвалентне залізо, керамічні матеріали, пластичне формування, захист навколишнього середовища.

**Abstract.** For environmental protection, granular ceramic materials were obtained based on kaolinite and zero-valent iron. It was established that adding pore formers to the composition of the ceramic mass allows for increasing the amount of the applied layer of zero-valent iron on the surface of the granules. The mechanical and physicochemical properties of the obtained materials were studied. It is shown that iron-containing granules are promising materials for environmental protection. Namely, they can be used as sorbents for further wastewater purification from heavy metal pollution.

**Key words:** kaolinite, activated carbon, polyvinyl alcohol, zero-valent iron, ceramic materials, plastic forming, environmental protection.

Створення безперервних технологічних процесів захисту навколишнього середовища, наприклад для доочистки стічних вод або повітря при роботі промислових підприємств є важливим завданням сьогодення [1]. Серед існуючих методів зниження рівня забруднювачів, завдяки своїй універсальності, простоті

застосування та економічній доцільності, найперспективнішими вважаються адсорбційні методи [2].

Однак, переважна більшість природних та штучних сорбентів характеризуються високою дисперсністю, що обмежує їх використання. Тому, актуальним завданням є створення гранульованих матеріалів на основі дешевої та доступної сировини, зокрема алюмосилікатів. Їх неорганічна матриця поєднує достатньо високу ефективність з низькою вартістю, доступністю, механічною міцністю та хімічною стійкістю [3].

В даній роботі гранульовані керамічні матеріали отримували методом пластичного формування. Для цього готували керамічну масу на основі каоліну мокрого збагачення (Глуховецьке родовище, Україна) та пороутворювача з різним масовим співвідношенням компонентів (табл. 1). В якості пороутворювачів використовували полівініловий спирт (Merck, молекулярна маса ~70 000) та активоване вугілля, що містить незначні домішки крохмалю і тальку. Формувальна вологість керамічних мас становила 26–28 %. Після формування гранули сушили при кімнатній температурі, а потім при 105 °С у сушильній шафі до постійної маси. Випал зразків проводили в муфельній печі при температурі 800 °С з витримкою 2 год при максимальній температурі.

**Таблиця 1** – Характеристика складу керамічних мас

Шифр зразку	Вміст пороутворювача в керамічній масі, %	
	полівініловий спирт	активоване вугілля
К-800	—	—
М2-800	1,8	—
М3-800	2,4	—
М4-800	3,3	—
М5-800	—	3
М6-800	—	7
М7-800	—	12

Наступним етапом було одержання гранул з нанесеним шаром нульвалентного заліза за методикою описаною авторами

в роботі [4], на рис. 1 представлена фотографія отриманого матеріалу. За даними хімічного аналізу, після кислотної обробки гранул, кількість нанесеного  $Fe^0$  збільшується при додаванні пороутворювача до складу керамічної маси. Крім того, для зразків М5-800, М6-800, М7-800 співвідношення каолін: $Fe^0$  більше в порівнянні зі зразками М2-800, М3-800, М4-800.



**Рисунок 1** – Гранульований сорбент на основі каоліну після модифікування поверхні

Механічну міцність керамічних гранул оцінювали шляхом моделювання процесу сорбції у водному середовищі та наступному розрахунку коефіцієнту стирання. Отримані результати свідчать, що зі збільшенням кількості полівінілового спирту в керамічній масі, механічна міцність зростає. Також, гранули з полівініловим спиртом мають нижчі значення коефіцієнту стирання, ніж гранули з активованим вугіллям. Це можна пояснити, що полівініловий спирт, як водорозчинний полімер, крім пороутворювача виконує функцію зв'язуючої добавки.

Величина водопоглинання для всіх зразків знаходиться в межах 33–34 %, що в поєднанні з результатами низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту дозволяє зробити висновок про наявність відкритих мікро- та мезопор.

Дослідження ефективності доочищення стічних вод, які містять в своєму складі іони важких металів проводили на прикладі модельної води, забрудненої Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI). Встановлено, що синтезовані матеріали є ефективними в діапазоні вихідних концентрацій 50–400 мкмоль/дм<sup>3</sup>. При цьому тип пороутворювача суттєво не впливає на величину сорбції.

В наступних дослідженнях доцільним було б розглянути можливість оптимізації керамічної маси шляхом одночасного введення до її складу полівінілового спирту та активованого вугілля.

### Список літератури

1. Daglar, H., Altintas, C., Erucar, I., Heidari, G., et al. (2022). Metal-organic framework-based materials for the abatement of air pollution and decontamination of wastewater. *Chemosphere*, 303 (2), 135082. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135082>
2. Tony, M. A. (2022). Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanism and their applications. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43 (11), 1612–1633. DOI: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878037>
3. Aboudi Mana, S. C., Hanafiah, M. M., Chowdhury, A. J. K. (2017). Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1 (3), 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>
4. Kholodko, Yu., Bondarieva, A., Tobilko, V., Pavlenko, V., et al. (2022). Synthesis and characterization of kaolinite-based granular adsorbents for the removal of Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cr(VI) from contaminated water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (118)), 6–13. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262994>

УДК 666.189.3:691.618.93:536.24.08

## ТЕПЛОФІЗИКА ПРОЦЕСУ СПІНЮВАННЯ ПІНОСКЛА

Микола Племянніков, к. т. н., доц.,  
Дарина Цвір

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Досліджуються теплообмінні процеси при утворенні піноскла. Експериментально отримані температурні профілі у зразку під час піноутворення. Температурні дані отримані шляхом точкових вимірів оголеними спаями термопар. За еволюцією температурного поля розраховані коефіцієнти теплопровідності, що діють. Розрахунок проведено шляхом вирішення зворотної задачі теплопровідності методів кінцевих різниць. Виявлено аномалії температурного поля, які пояснюються складним механізмом теплообміну та екзотермічними процесами.

**Ключові слова:** піноскло, спінювання, термопари, теплообмін, температурне поле, термічна аберація, теплопровідність.

**Abstract.** The heat exchange processes during the formation of foam glass are investigated. Temperature profiles in the sample during foaming were experimentally obtained. Temperature data obtained by spot measurements with bare thermocouple junctions. Based on the evolution of the temperature field, the effective coefficients of thermal diffusivity are calculated. The calculation was carried out by solving the inverse problem of thermal conductivity using finite difference methods. Anomalies of the temperature field were found, which are explained by the complex mechanism of heat transfer and exothermic processes.

**Key words:** foam glass, foaming, thermocouple, heat transfer, temperature field, thermal aberration, thermal diffusivity.

Піноскло – це композиційний матеріал, в якому матрицею є скло, а включенням є газ у вигляді замкнених комірок. Піноскло – чудовий теплоізолятор. Цей матеріал негорючий, при пожежі і нагріванні не виділяє токсичних речовин. Він інертний, довговічний, не піддається біокорозії, не пошкоджується гризунами. Сировиною для його виробництва служить бій скла різного походження. Це – основний компонент шихти, що у силу своєї незатребуваності іноді потрапляє у навколишнє

середовище, погіршує екологічну обстановку. Таким чином, при виробництві піноскла вирішуються також і питання охорони навколишнього середовища [1].

При виготовленні виробів з піноскла відбувається перебіг всіх можливих механізмів теплообміну (кондукції, конвекції і радіації) [2]. Цей процес ускладнюється одночасними тепло-масообмінними процесами, тепловими ефектами, просторовим рухом самого матеріалу в процесі спучення.

Знання теплофізичних характеристик речовини в ланцюгу всіх перетворень (від початкової сировинної суміші до кінцевого продукту) займає дуже важливе місце на стадії розробки оптимальних режимів отримання піноскла [3].

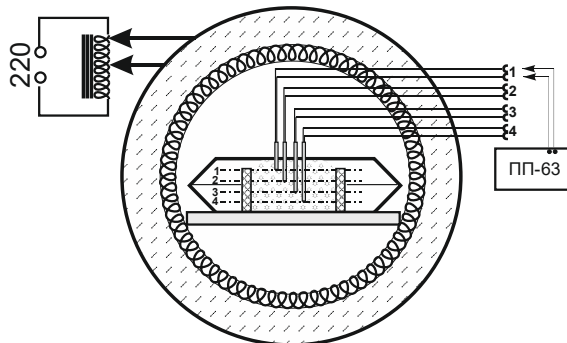
В роботі запропонований новий метод визначення температуропровідності скла, який може бути названий методом «довільного температурного режиму в необмеженій пластині» [4]. В основу цього методу покладено ту важливу обставину, що під час нагрівання пластини еволюція температурних кривих у часі для трьох довільних точок несе в собі інформацію про діючу температуропровідність в даному середовищі. Температуропровідність визначається з диференціального рівняння теплопровідності Фур'є. Для її вирішення використовується числовий метод кінцевих різниць. В даному випадку цей метод застосовується для вирішення зворотної задачі теплопровідності, коли за відомими умовами однозначності: геометрії, вимірності, розмірів, а також за відомою еволюцією температурного поля, визначається одна з умов однозначності, – температуропровідність скла.

Розробка нового «гнучкого» методу експериментальних досліджень дозволяє реалізовувати сам експеримент. Досліджувана шихта на початковій стадії експерименту заповнює кювету, що реалізує геометрію «необмеженої» пластини. Це означає, що її висота (глибина піноскла) повинна бути меншою за її горизонтальну протяжність принаймні у 5 разів. Це може бути сталева кювета. Схема проведення експерименту показана на рис. 1.

Кювета попередньо заповнюється шихтою. Шихта представляла собою високодисперсний порошок із листового скла



і 1,8 % порошку антрациту. Через чотири отвори в її кришці в шихту вводяться чотири термопари з оголеними спаями. Термопари закріплюються так, що точно відомі координати спаїв. Термометричні дроти протягнуті в двоканальні порцелянові трубки. На початку експерименту шихта заповнює кювету лише в її середній частині. Це необхідно для того, щоб залишався простір для збільшення об'єму маси, що спінюється. Для збереження геометрії початкова засипка шихти з боків обмежена планками з шамоту-легковагу. При спінюванні маси ці планки переміщуються до країв кювети, тим самим зберігаючи геометрію пластини. Рух маси відбувається у горизонтальному напрямку – вздовж ізотермічних площин. Це дозволяє вважати, що таке переміщення не вносить пертурбацію у температурне поле зразка.



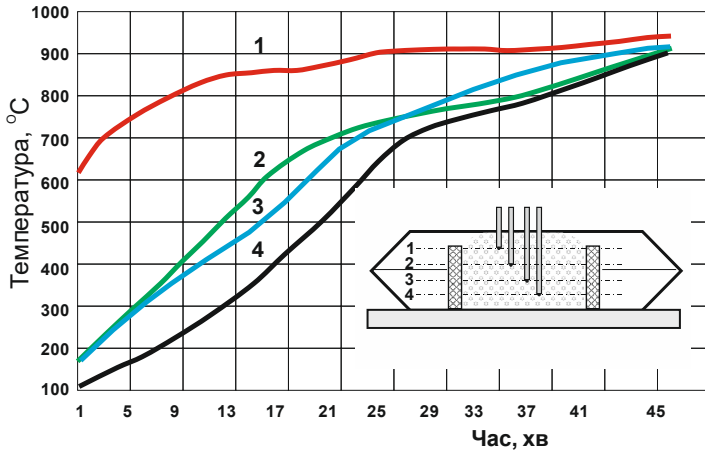
**Рисунок 1** – Схема експерименту

У попередньо розігріту піч до температур понад 900 °С було введено форму з шихтою. Після закриття печі приблизно через 3 хв почалася реєстрація температур по чотирьох координатах через кожні 5 хв. За цими даними будуються криві зміни температур у часі, які будуть використані при подальшій обробці результатів.

Використання чотирьох термопар дозволить розраховувати температуропровідність для чотирьох можливих комбінацій з трьома термопарами: (1–2–3), (1–2–4), (1–3–4), (2–3–4).

Після цього на підсумкових кривих (рис. 2), які можуть бути названі «хронотермограми», було зафіксовано реперні температури, покладені в основу подальших розрахунків.

Математична обробка результатів проводилася за допомогою спеціально розробленої програми. Програма відтворює ітераційним методом профіль температурного поля (топотермограму), який повинен був би мати місце при даній еволюції температурного поля, зафіксованому за трьома довільними координатами по перерізу пластини. Таким чином, прораховувалися чотири вказані варіанти.

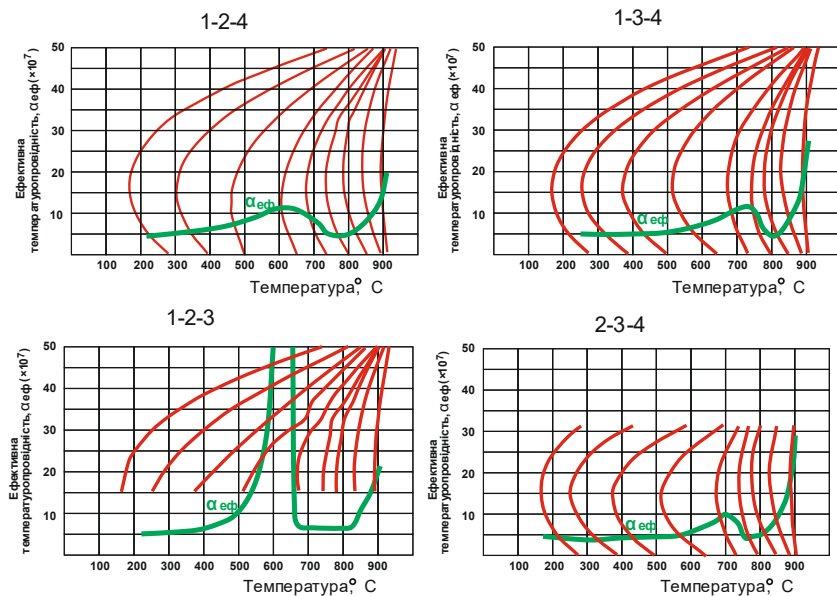


**Рисунок 2** – Хронотермограми  
для чотирьох фіксованих координат

Комп'ютерна програма крім відтворення температурних профілів здійснює розрахунок ефективної температуропровідності, що діє, при якій може мати місце даний профіль температур. Результати комп'ютерних розрахунків для усіх комбінацій наведено на рис. 3.

По осі абсцис наведена температура. По осі ординат наведено просторову координату (за перерізом) та коефіцієнт ефективної температуропровідності. В експерименті температурні профілі

показані у вигляді сімейства кривих, що фіксуються через кожні 5 хв. Вони виділені червоним кольором. Залежність коефіцієнта ефективної температуропровідності від температури показана кривою зеленого кольору.



**Рисунок 3** – Еволюція температурного поля у часі і температурна залежність ефективного температуропровідності

На схемі (1–2–3) температурні профілі змінюються монотонно до температур 600...700 °С. Після цього виникають певні пертурбації, які можуть бути названі термоаберацією. Стабільність розрахункової схеми дещо порушується. Але вона знову стає стійкою після проходження цього інтервалу температур. Наступні температурні профілі знову набувають монотонності. Треба відзначити, що перед появою термоаберації спостерігається стрімке зростання ефективного коефіцієнта температуропровідності. Наведений лише фрагмент кривої. Формально його значення досягає  $350 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

На початковій стадії нагріву та після зазначеної аномалії значення ефективного коефіцієнта температуропровідності перебуває на рівні  $5 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Незабаром, після досягнення середньої температури перерізу зразка, що трохи перевищує 800 °С, починається зростання ефективного коефіцієнта температуропровідності з досягненням значень порядку  $20 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с при температурах порядку 900 °С.

На схемах (1–2–4), (1–3–4), (2–3–4), температурні профілі змінюються монотонно на всьому температурному інтервалу. Згаданий вище ефект практично не має місця. Стійкість розрахункової схеми не порушується.

На початковому етапі коефіцієнт температуропровідності перебуває приблизно на рівні  $5 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. При подальшому нагріванні спостерігається його зростання з досягненням максимуму до  $10 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. при температурах 600...700 °С. Екстремум на кривих може виникати внаслідок екзотермічного процесу вигорання антрациту. Після його закінчення коефіцієнт температуропровідності зменшується до попереднього рівня. Подальше нагрівання призводить до зростання до  $(2 \div 30) \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Це можна пояснити радіаційним теплообміном в наслідку досягнення достатньо високих температур.

Для порівняльного аналізу еволюції температурних профілів, одержуваних у чотирьох випадках, їх бажано порівнювати спільно на одній діаграмі. Таке узагальнення результатів комп'ютерного моделювання наведено на рис. 4. Профілі позначені №№ 1–9. Вони відповідають моментам часу: 5, 10, ..., 45 хв від умовного моменту початку експерименту.

Слід зазначити, що всі профілі практично ідентичні всім варіантів прорахунків окрім схеми (1–2–3). Профілі 2, 3, 4, 5 показують певну аномалію.

Все це може бути пояснено тільки тим, що в поверхневих, більш гарячих, шарах зразка діють ще якісь інші механізми теплопередачі. Це може бути поява об'ємних джерел тепла, пов'язаних з екзотермією фізико-хімічних перетворень впродовж активного спінювання. Локальне підвищення ефективного коефіцієнта

температуропровідності може бути наслідком активних масообмінних (газообмінних) процесів при спінюванні.

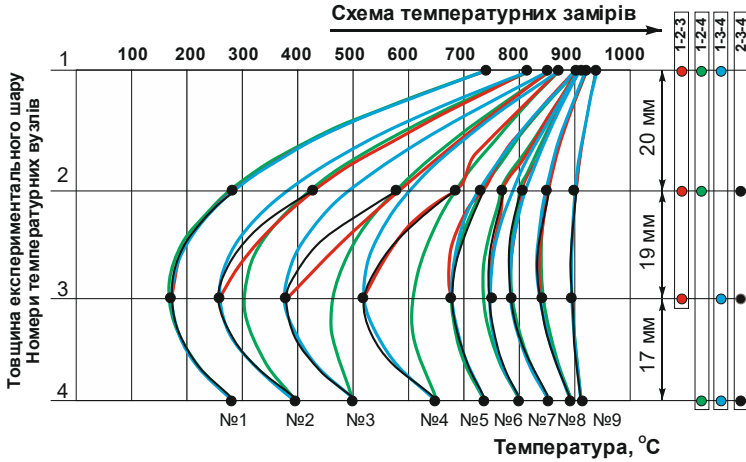


Рисунок 4 – Узагальнення результатів комп'ютерного моделювання

Для більшої наочності вищенаведеного наводиться рис. 5.

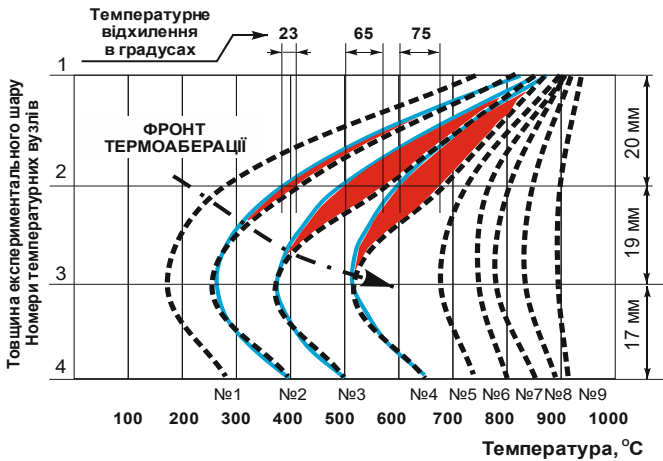


Рисунок 5 – Аномалії температурного поля

На ньому представлені всі дев'ять профілів, побудованих за експериментальними точками у всіх 4-х координатах і згладжених за методом найменших квадратів. Крім цього зроблено вибірку трьох профілів, розрахованих за схемою 1–3–4. У розрахунку цих профілів «не бере участі» температура «аномального» другого шару. Ці профілі показано лінією синього кольору. Область розбіжності цих аномальних (№№ 2, 3, 4) профілів показана заливкою червоного кольору. З рисунка видно, що фронт термоаберації переміщається зверху донизу (від області з вищими температурами у більш холодну область). Відхилення між реальною та експериментальною температурами в координаті другої термопари змінюється: 23, 65, 75 °С.

### ВИСНОВКИ

При виготовленні піноскла мають місце складні фізико-хімічні та тепло-масобмінні процеси. Для оптимізації теплових режимів необхідна інформація про механізми теплопередачі в складній системі, якою є піноскло на всіх етапах його отримання. Така інформація може бути отримана тільки емпіричним шляхом теплофізичного експерименту. З отриманої з експерименту інформації про еволюцію температурного поля і діючі коефіцієнти ефективної температуропровідності із залученням теорії подібності з'явиться можливість оптимізації процесів термообробки піноскла в реальних виробничих умовах.

### Список літератури

1. Fedorov, A. G., Pilon, L., Glass foams: Formation, transport properties, and heat, mass, and radiation transfer, *J. Non. Cryst. Solids*. 311 (2002), 154–173.
2. Varady, M. J., Fedorov, A. G. Combined Radiation and Conduction in Glass Foams, *J. Heat Transf.* 124 (2002), 1103.
3. König J., Nemanič, V., Žumer, M., Petersen R. R., Østergaard M. B., Yue, Y., Suvorov, D. Evaluation of the contributions to the effective thermal conductivity of an open-porous type foam glass, *Constr. Build. Mater* (2019).
4. Племянников М. М., Крупа О. А. Хімія та теплофізика скла : навчальний посібник. Київ : НТУУ"КПІ", 2000. 560 с.

УДК 666.1.056

## ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ІТО ПЛІВОК

Анастасія Шолом,  
Артем Яценко, к. т. н., доц.  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Об'єктом дослідження є електропровідні прозорі ІТО (Indium Tin Oxide) покриття, отримані піролітичним методом на силікатному склі, які знайшли широке застосування у фотовольтаїї, мікроелектроніці, оптичному приладобудуванні та ін. Предметом дослідження є термічна стабільність таких покриттів та можливих варіантів її підвищення. Розглянуте в дослідженні рішення стосується використання композитної (багатошарової) структури ІТО покриття з різним хімічним складом замість одношарового. Для уникнення впливу інших факторів хімічний склад шарів обрано в одній системі  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , проте з різним співвідношенням компонентів. Показано, що спостерігається підвищення термічної стійкості отриманих піролітичним методом на силікатному склі прозорих електропровідних ІТО плівок шляхом створення багатошарової структури в якій зовнішній по відношенню до скла шар має хімічний склад 10 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +90 ат. %  $\text{SnO}_2$ , а внутрішній складається з 90 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +10 ат. %  $\text{SnO}_2$ , відповідно. Такий варіант розташування шарів показав збільшення досліджуваної термічної стійкості у порівнянні зі зразками з оберненим варіантом розташування шарів та вихідним звичайним одношаровим покриттям складу 90 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +10 ат. %  $\text{SnO}_2$ . Вплив кількості шарів у даній роботі не досліджувався. Термічну стійкість оцінювали методом порівняння за величиною питомого поверхневого опору в залежності від температури та тривалості витримки. Ефективність запропонованого рішення підтверджується більшою термічною стабільністю композитної плівки за другим варіантом у порівнянні з першим та третім в досліджуваному діапазоні температур.

**Ключові слова:** прозорі електропровідні покриття, силікатне скло, оксид індію-олова, термічна стабільність, композитні плівкові покриття.

**Abstract.** The object of research is electrically conductive transparent ITO (Indium Tin Oxide) coatings obtained by the pyrolytic method on silicate glass. They have found wide application in photovoltaics, microelectronics, optical instrumentation, etc. The subject of research is the thermal stability of such coatings and possible options for its improvement. The solution considered in the study concerns the use of a composite (multi-layer)

structure of ITO coating with a different chemical composition instead of a single-layer one. The chemical composition of the layers is chosen in the same  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  system, but with different ratios of components to avoid the influence of other factors. Transparent conductive ITO films were obtained by the pyrolytic method on silicate glass by creating a multilayer structure in which the outer layer relative to the glass has a chemical composition of 10 at. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +90 at. %  $\text{SnO}_2$ , and the inner layer consists of 90 at. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +10 at. %  $\text{SnO}_2$ , respectively. This version of the arrangement of the layers showed an increase in the investigated thermal stability in comparison with the samples with the inverted version of the arrangement of the layers and the initial ordinary single-layer coating of the composition of 90 at. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +10 at. %  $\text{SnO}_2$ . The influence of the number of layers was not investigated in this work. Thermal stability was evaluated by comparing the value of the specific surface resistance depending on the temperature and duration of exposure. The effectiveness of the proposed solution is confirmed by the greater thermal stability of the composite film according to the second option compared to the first and third in the studied temperature range.

**Key words:** transparent conductive coatings, silicate glass, indium-tin oxide, thermal stability, composite film coatings.

Ще 50 років тому вчені на прикладі прозорих провідних оксидів TCO (Transparent Conductive Oxides) виявили, що провідність і оптична прозорість можуть співіснувати [1; 2], а застосування таким матеріалам знайдеться майже у будь якій сфері науки та техніки. Комбінація електропровідності та прозорості, яка, зазвичай, неможлива у стехіометричних оксидах досягається шляхом виготовлення матеріалів із нестехіометричним складом або шляхом введення відповідних легуючих добавок [3]. Тонкі електропровідні плівки використовують у складі електрооптичних пристроїв, рідкокристалічних екранів та дисплеїв, біосенсорах [4], фотоелектричних елементах, радіоелектроніці (резисторах, транзисторах, фото- та світловипромінювальних діодах та ін.), напівпровідникових лазерах, прозорих тепловідділяючих покриттях на оптичних елементах тощо [5, 3].

Найбільш широкого використання в якості TCO набули тонкі напівпровідникові плівки  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легованого за допомогою  $\text{SnO}_2$ , широко відомі як ITO (Indium Tin Oxide). Вони мають унікальні властивості: високий коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні спектра, що обумовлює їх оптичну прозорість, та низький питомий поверхневий електричний опір, що забезпечує їм високу



електропровідність, яка наближається до електропровідності металів. При цьому, ІТО плівки мають високу адгезію до неорганічних матеріалів, таких як кераміка та скло, характеризуються стабільними фізичними та хімічними властивостями, хоча і відносно низьку термічну стійкість, яка стає нестабільною вже за температур вище 120 °С [2–7]. Найбільш імовірною причиною низької термічної стійкості ІТО плівок є зміна їх фазової структури з підвищенням електричного опору на границі розділу фаз, і, як наслідок, деградація електропровідних властивостей таких плівок.

Сьогодні наукові дослідження спрямовані на пошук систем з більшою термічною стійкістю, як можливої альтернативи ІТО покриттям. Так, вже достатньо вивчені системи ZnO легованого за допомогою Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AZO), ZnO легованого Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GZO), SnO<sub>2</sub> легованого фтором (FTO) та оксиду олова легованого Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ATO). Проте, напівпровідникові плівки ІТО мають вищу провідність і вищий коефіцієнт світлопропускання, що обумовлює їх подальше розповсюдження та застосування [8]. Таким чином, дослідження у напрямку підвищення термічної стабільності ІТО покриттів є актуальною задачею для розширення сфери застосування такого типу TCO.

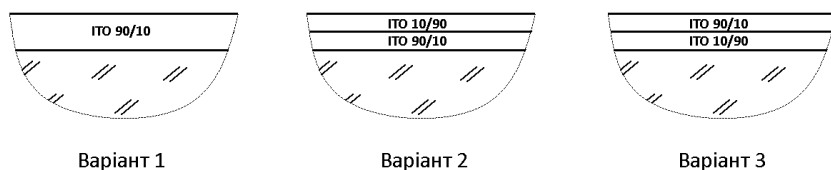
Існує декілька основних методів отримання TCO від яких залежать фізико-хімічні характеристики отриманих матеріалів, які необхідні для конкретних практичних застосувань. Це PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition), CSD (Chemical Solution Deposition) [9].

Основним методом отримання ІТО плівок для мікроелектроніки є вакуумне магнетронне нанесення (PVD-метод). При отриманні методом реактивного магнетронного розпилення у плазмі аргону та кисню (50 % Ar+50 % O<sub>2</sub>), структурні та оптичні параметри покриттів, навіть без наступної термообробки, не поступаються параметрами плівкам, які отримуються іншими методами за більш високих температур [10–12].

Для здешевлення масового виробництва і в області застосування ІТО в якості плівок, що нагріваються, використовують піролітичне осадження (CVD-метод) з використанням

як прекурсорів розчинних сполук індію та олова [13], який і було обрано в даній роботі.

Для збільшення електро-термічної стабільності ІТО плівок запропоновано рішення, яке полягає у використанні композитної багатошарової структури плівки, яка складається з електропровідних шарів з різним хімічним складом. Досліджувані варіанти схеми розташування таких шарів наведено на рис. 1.



Варіант 1

Варіант 2

Варіант 3

**Рисунок. 1** – Досліджувані варіанти розташування шарів ІТО-покриття на склі, де 1 – моношар ІТО складу 90 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10 ат. %  $\text{SnO}_2$ ; 2 – подвійний шар ІТО в якому збагачена  $\text{SnO}_2$  плівка знаходиться на зовнішній поверхні; 3 – подвійний шар ІТО в якому збагачена  $\text{In}_2\text{O}_3$  плівка знаходиться на зовнішній поверхні

Для уникнення впливу інших факторів хімічний склад шарів обрано в одній системі  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$ , проте з різним співвідношенням компонентів. Вплив кількості шарів у даній роботі не досліджувався.

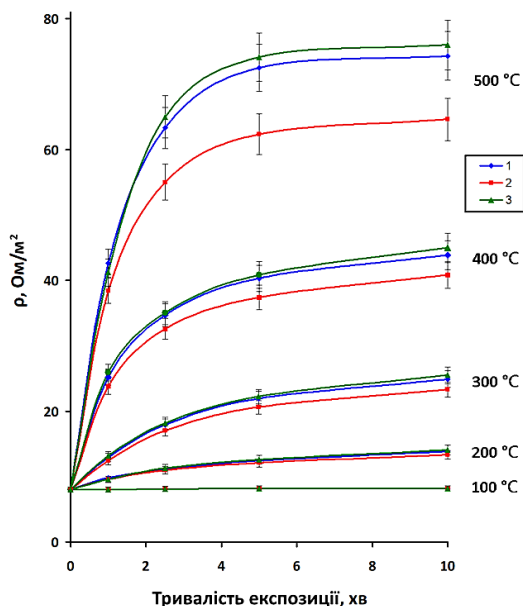
Плівки наносили CVD-методом, шляхом піролізу тонкорозпиленого водноспиртового 1М розчину сполук In та Sn з співвідношенням компонентів, яке призводить до отримання плівок з хімічний складом 90 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10 ат. %  $\text{SnO}_2$  (типу ІТО 90/10) та 10 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 90 ат. %  $\text{SnO}_2$  (типу ІТО 10/90). Піроліз проводили на попередньо розігрітих до  $T=500$  °С стандартних зразках покривного силікатного скла завтовшки 0,15 мм з розмірами в площині  $24 \times 24$  мм.

Тривалістю нанесення аерозолі розчину з періодичним підігрівом зразків скляних підкладок досягали необхідного питомого поверхневого електричного опору плівок  $\rho=8,0$  Ом/м<sup>2</sup>, точна

відповідність якому забезпечувалась селекцією отриманих зразків скла з нанесеним прозорим електропровідним покриттям.

Реалізація запропонованої ідеї підвищення термічної стабільності шляхом створення композитної багатошарової структури плівки досягалась шляхом почергового піролізу двох аерозолей розчинів з різним співвідношенням сполук In та Sn.

Термічну стабільність отриманих зразків оцінювали після різних експозицій при 100, 200, 300, 400 та 500 °С методом порівняння за зміною величини питомого поверхневого опору, який збільшувався у порівнянні з вихідним після термообробки. Результати дослідження залежності питомого поверхневого опору від хімічної температури та часу експозиції наведені на рис. 2.



**Рисунок 2** – Залежність питомого поверхневого опору від температури, тривалості експозиції та схеми розташування шарів ІТО плівок, де 1 – одношарове покриття за варіантом № 1, 2 – двошарове ІТО-покриття за варіантом № 2, 3 – двошарове ІТО-покриття за варіантом № 3

З наведених даних видно, що питомий поверхневий опір залежить від обраних змінних параметрів. Залежність носить виражений характер, який свідчить про ріст швидкості процесів термічної деградації при малих експозиціях та сповільнення при їх збільшенні. Отримані данні показали ефективність запропонованого рішення, що підтверджується більшою термічною стабільністю композитної плівки за другим варіантом у порівнянні з першим та третім в досліджуваному діапазоні температур. Термічна стабільність виявляється більшою за класичний варіант нанесення одношарової плівки лише при зазначеному порядку нанесення шарів у відповідності до другого варіанту. Обернений порядок, в якому плівка збагачена фазою  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO 90/10) знаходиться на зовнішній поверхні, що відповідає третьому варіанту, не виявив позитивного впливу на збільшення термічної стійкості.

Пояснення, імовірно, криється в захисному ефекті плівки складу ITO 10/90, який приводить до сповільнення, або пригнічення фазових процесів, природу та сутність яких мають підтвердити наступні дослідження змін фазового складу отриманих плівок.

### ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено, що застосування композитної структури ITO плівок має перевагу в термічній стійкості перед одношаровими.

Підтверджено, що термостабільність, а також питомий поверхневий опір плівок істотно залежить від температури та тривалості експозиції.

Показано, що, найкращою термічною стійкістю з досліджених характеризується саме композиційна структура плівки з зовнішнім шаром, який відповідає складу 10 ат. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ +90 ат. %  $\text{SnO}_2$ .

### Список літератури

1. Granqvist, C. G., & Hultåker, A. (2002). Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin solid films*, 411 (1), 1–5.
2. Dixit, R., Gupta, S., Kumar, P., Sikarwar, S., & Yadav, B. C. (2017). Preparation and properties of transparent conducting oxide (TCOs) thin films: a review. *Int. J. Innov. Res. Sci*, 6, 1944–59.

3. Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M. (2018). Transparent conducting oxide films for various applications: a review. *Reviews on advanced materials science*, 53 (1), 79–89.
4. Khan, M. Z. H. (2016). Effect of ITO surface properties on SAM modification: A review toward biosensor application. *Cogent Engineering*, 3 (1), 1170097.
5. Choi, K. H., Kim, J. Y., Lee, Y. S., & Kim, H. J. (1999). ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. *Thin solid films*, 341 (1-2), 152–155.
6. Van Hest, M. F. A. M., Dabney, M. S., Perkins, J. D., Ginley, D. S., & Taylor, M. P. (2005). Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor. *Applied Physics Letters*, 87 (3), 032111.
7. Adedokun, O. (2018). Review on Transparent Conductive Oxides Thin Films deposited by Sol-gel spin coating technique. *International Journal of Engineering Science and Application*, 2 (3), 88–97.
8. Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., & Morkoç, H. (2010). Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattices and Microstructures*, 48 (5), 458–484.
9. Солован М. М., Мостовий А. І. (2021). Тонкоплівкова електроніка. Чернівецький національний університет. 128 с.
10. Григоренко М. Ф., Черніговцев Є. П. (2019). Властивості структура, способи одержання матеріалів на основі оксиду індію та їх практичне застосування у технологіях напівпровідникової та електронної техніки (огляд). *Адгезія расплавов и пайка матеріалов*, 52, 45–61.
11. Biswas, P. K., De, A., Dua, L. K., & Chkoda, L. (2006). Work function of sol-gel indium tin oxide (ITO) films on glass. *Applied Surface Science*, 253 (4), 1953–1959.
12. Wei, Q., Xu, Y., & Wang, Y. (2009). Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD). In *Surface modification of textiles* (pp. 58-90). Woodhead Publishing.
13. Iatsenko, A., Mishchenko, A., & Kornilovych, B. (2019). Investigation of thermal stability, optical properties, phase and chemical composition of transparent conductive tin oxide films deposited by pyrolytic method on silica float glass. *Technology audit and production reserves*, 5 (3 (49)), 10–14.

УДК 666.3.03:004

## МЕТОДИ 3D-ДРУКУ ВИРОБІВ ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ

Ольга Фоменко,  
Антоніна Бондарєва,  
Вікторія Тобілко, к. т. н., доц.  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Проведено літературний огляд технологій 3D-друку для виготовлення виробів технічної кераміки. Представлено короткий опис різних методів, їх переваги та недоліки. Показано, що за допомогою них можна одержувати керамічні вироби складної форми, які важко виготовити традиційними способами формування. Встановлено перспективність використання 3D-друку керамічних виробів для мікроелектроніки, медицини, енергетичної галузі тощо.

**Ключові слова:** технічна кераміка, технології 3D-друку, наноматеріали, біокераміка, складні структури.

**Abstract.** The literature review of 3D-printing technologies for the manufacture of technical ceramics products is carried out. A brief description of various methods their advantages and disadvantages is presented. It is shown that they can be used to produce ceramic products of complex shapes that are difficult to produce by traditional molding methods. The prospects of using 3D-printing of ceramic products for microelectronics, medicine, energy industry, etc.

**Key words:** ceramic engineering, 3D-printing technology, nanomaterials, bioceramic, complex structures.

Вироби технічної кераміки широко застосовуються в хімічній, машинобудівній, електронній, аерокосмічній, медичній та інших галузях промисловості. Це обумовлено високою механічною міцністю, твердістю, термічною та хімічною стійкістю, оптичними, електричними, магнітними та іншими експлуатаційними характеристиками матеріалів на основі технічної кераміки. Наразі створено велику кількість нових видів керамічних виробів, які відрізняються підвищеною твердістю, жаро- і зносостійкістю.

На сьогоднішній день, в медицині широко застосовується кераміка в якості зубних і кісткових імплантатів. Головними перевагами є біоінертність в організмі людини, твердість і стійкість до зношування.

Поява технологій тривимірного друку (3D), які також називають адитивним виробництвом (AB), вважається революцією у виробництві виробів технічної кераміки. 3D-друк дозволяє виготовляти керамічні вироби різної форми та надзвичайно складної структури, які дуже складно одержати, використовуючи традиційні методи формування [1].

Впровадження 3D-друку у виробництво керамічних виробів відкриває абсолютно унікальні можливості для створення нових матеріалів. На сьогоднішній день завдяки останнім досягненням у матеріалознавстві та інформаційних технологіях розроблено велику кількість методів 3D-друку спеціально для виробництва кераміки. В залежності від стану вихідної сировини (суспензія чи порошок) перед друком ці технології розділяють на методи, які наведені в табл. 1 [2].

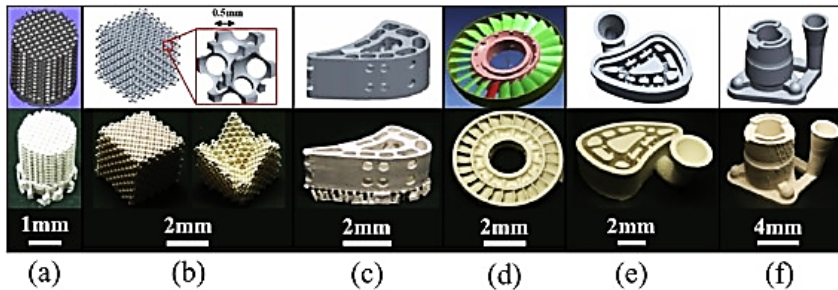
**Таблиця 1** – Керамічні технології 3D-друку

<b>Форма вихідної сировини</b>	<b>Керамічний тип технологій 3D-друку</b>	<b>Абревіатура</b>
На основі суспензії	Стереолітографія	SL
	Цифрова обробка світла	DLP
	Двофотонна полімеризація	TPP
	Струменевий друк	IJP
	Пряме написання чорнилом	DIW
На основі порошку	Тривимірний друк	3DP
	Селективне лазерне спікання	SLS
	Селективне лазерне плавлення	SLM
Насипні на твердій основі	Виробництво ламінованих предметів	LOM
	Моделювання наплавлення	FDM

Технологія SL вважається найпопулярнішою технологією 3D-друку, яка широко використовується в усьому світі. SL – це процес, у якому джерело світла певної довжини хвилі (зазвичай

в ультрафіолетовому діапазоні) використовується для вибіркового затвердіння поверхні рідини в ємності, що містить, головним чином, фотополімеризований мономер разом з іншими добавками в дуже малих кількостях, зокрема, фотоініціаторами.

SL кераміка утворюється з додаванням дрібних керамічних частинок розміром до мікро/нанометрів у фототверділе середовище, яке може бути водним або неводним. Рідина стає керамічною суспензією після того, як її добре диспергують у середовищі за допомогою основних поверхнево-активних речовин і добавок. На рис. 1 показані фото керамічних деталей, виготовлених за допомогою SL технології.



**Рисунок 1** – Керамічні деталі на основі  $\text{SiO}_2$ , виготовлені з використанням SL технології: (a) пористий біокерамічний каркас; (b) фотонні кристали; (c) порожниста турбінна лопатка; (d) робоче колесо; (e)–(f): форми для лиття [2]

3D-друк кераміки за SL технологіями широко застосовуються для виготовлення щільних/пористих керамічних деталей у ряді областей, починаючи від деталей зі складною структурою, таких як ливарні форми з цілісним сердечником, мікроелектронних компонентів, таких як датчики і фотонні кристали, до біомедичних імплантатів, таких як кісткові каркаси і стоматологічні компоненти. На рис. 2 зображено деталі зі складною та делікатною структурою, які виготовлені методом SL.

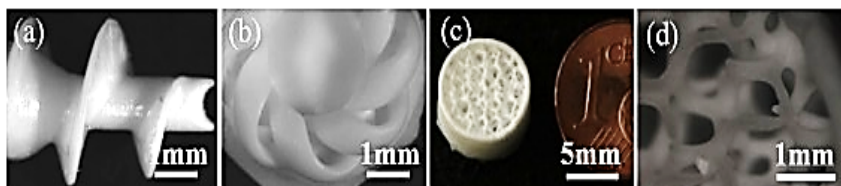
Техніка цифрової обробки світла або цифрової проєкції світла (DLP) фактично є SL на основі маски, у якій цілісне



зображення переноситься на поверхню рідини, що фотополімеризується, шляхом експонування джерела світла через маску з малюнком лише один раз. Таким методом отримують високощільні структурні деталі з діоксиду цирконію та глинозему [3]. На рис. 3 представлені фото зразків.



**Рисунок 2** – Деталі на основі SiC, виготовлені за SL технологіями (зверху – 3D-друк, знизу – виготовлені методом напівсухого пресування і випалені) [2]



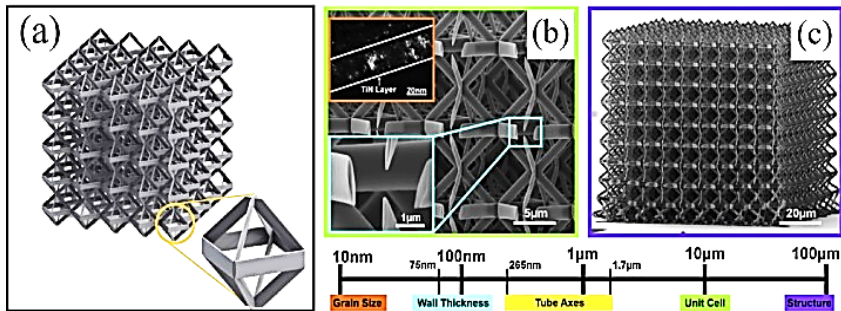
**Рисунок 3** – Зразки, виготовлені з (a)–(b) оксиду алюмінію та (c)–(d) біоскла за допомогою методу DLP [2]

Керамічні матеріали, такі як діоксид цирконію та  $\beta$ -трикальцій фосфат, також були успішно надруковані з вмістом твердих речовин до 50 об. % [4]. Вища ефективність DLP у порівнянні зі звичайним процесом SL робить його перспективною технікою 3D-друку для виготовлення кераміки.

В останні роки зростає попит на виготовлення нанорозмірних тривимірних мікроструктур, особливо в галузях нанобіомедицини, наноелектроніки та наномеханіки. Зростаючий прогрес у хімії матеріалів і лазерній оптиці зробив можливим розробку нових методів одержання виробів технічної кераміки.

Перевага технології TPP полягає в здатності полімеризувати субмікронні фокусні об'єми всередині полімерних рідин. Це неможливо здійснити зі звичайними однофотонними процесами (такими як SL), у яких полімеризація відбувається лише на поверхні рідини. TPP використовувався для виготовлення 3D Zr-Si полімерних керамічних каркасів для інженерії аутологічної кісткової тканини, що дозволяє контролювати пористість структури та розміри пор [5].

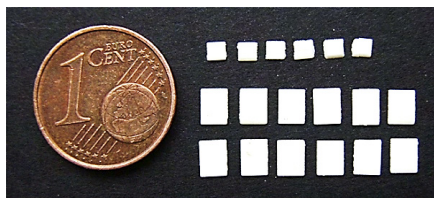
Було успішно виготовлено порожнисті трубчасті наногратки  $\text{SiO}_2$ , TiN і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з унікальними оптичними і механічними властивостями. На рис. 4 показано конструкцію та виготовлену наногратку порожнистої трубки з кераміки TiN.



**Рисунок 4** – (a) CAD-дизайн еліптичної наногратки з порожнистими трубками, де збільшена частина є елементарною коміркою октаедра; (b) СЕМ-зображення FIB-фрезерованого краю наногратки; (c) SEM зображення повної структури [2]

За допомогою двофотонної полімеризації можна виготовити лише деталі дуже малих розмірів у мікромасштабі, і, як правило, необхідний більший час виробництва через надзвичайно високу точність.

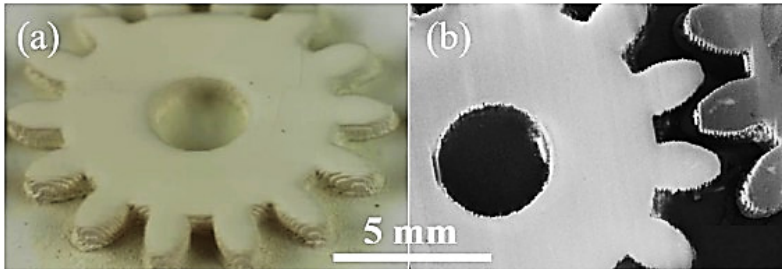
Струменевий друк (ІДР) – це добре відомий метод створення двовимірного цифрового тексту та зображень за допомогою викиду рідкофазних матеріалів (тобто чорнила) у вигляді крапель через сопла друкуючої головки на папір, пластик або інші підкладки. ІДР використовувався для виготовлення зразків тетрагонального діоксиду цирконію (3Y-TZP) міліметрової щільності з вмістом 3 мол. % ітрію, стабілізованого оксидом цирконію (3Y-TZP), з використанням 24 об. % чорнила з товщиною шару 300 мкм для використання в друкованих платах [6]. На рис. 5 представлено фото зразків.



**Рисунок 5** – Зразки, виготовлені методом ІДР (розміри  $2 \times 2 \times 0,3$  мм (вгорі) і  $3 \times 4 \times 0,3$  мм (внизу)) [6]

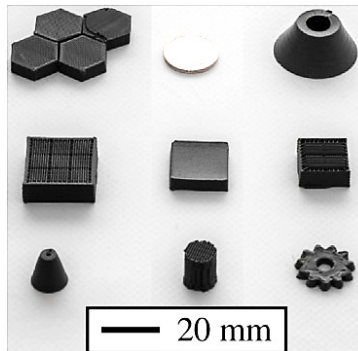
Загалом, ІДР – це універсальна техніка 3D-друку для друку невеликих керамічних деталей, хоча й з обмеженою гнучкістю в проектуванні складних структур, наприклад, неможливості друкувати нависаючі або порожнисті конструкції через труднощі з підготовкою опори. Однак завдяки низькій вартості, простого способу обробки та різноманітності у виборі матеріалів даний метод друку широко застосовується у виробництві кераміки, особливо в областях мікроелектроніки та енергетичних пристроїв. Виготовлене зубчасте колесо методом ІДР зображено на рис. 6.

Наразі підвищується зацікавленість до використання прямого чорнильного письма (DIP) для виробництва кераміки. Керамічна технологія DIP змішує керамічний порошок із зв'язуючою речовиною, диспергатором та іншими добавками в розріджувальний чорнильний матеріал (незалежно від крапель або пасти), екструдований через друкарське сопло певного діаметру.



**Рисунок 6** – Зубчасте колесо  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , виготовлене ІР методом:  
(а) надрукований зразок; (б) спечений зразок [2]

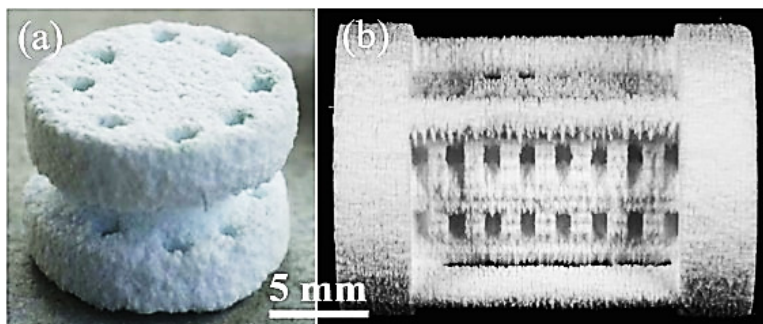
З точки зору виготовлення інженерної кераміки, зовсім недавно вперше було повідомлено про використання DIW у поєднанні з іскровим плазмовим спіканням без тиску для виготовлення геометрично складних компонентів  $\text{B}_4\text{C}$ . Щільність спікання даних матеріалів досягла 90 %. Надруковані структури показані на рис. 7.



**Рисунок 7** – Фотографії висушених структурних деталей  $\text{B}_4\text{C}$ , виготовлених за допомогою DIW [2]

Незважаючи на те, що DIW дуже підходить для приготування індивідуальних структур з періодичними характеристиками, органічна сполучна речовина, що використовується в цьому процесі, все одно суттєво впливає на керамічний матеріал та міцність спікання.

Метод 3DP спочатку був розроблений для швидкого виробництва компонентів з більшої різноманітності матеріалів. Вихідні матеріали включали кераміку, метали і пластмаси у формі частинок, а також їх комбінації [7]. Одним із корисних застосувань є виготовлення керамічних корпусів форм і стрижнів для лиття металу. Зокрема, багатообіцяючі дослідження були зроблені в біомедичній галузі. На сьогоднішній день, найбільш сучасними матеріалами для енопротезування є скафолди, які повністю імітують структуру кістки. Скафолди представляють собою композиційну пористу матрицю, яку насичують біологічно активними речовинами. Даний матеріал представлений на рис. 8, який виготовлений методом 3DP. Біосумісна кераміка, така як гідроксиапатит, фосфат кальцію і трикальцій фосфат, часто використовується в 3DP для друку каркасів для заміни кісток.



**Рисунок 8** – Скафолди, виготовлені 3DP з використанням біосумісних матеріалів: (a) гідроксиапатит; (b) фосфат кальцію (обидва мають ознаки грубого розділення) [2]

Загалом, переваги 3DP полягають у високій гнучкості геометричного дизайну без додавання опор. Він найкраще підходить для виготовлення деталей з пористої кераміки. Однак обмеження застосування 3DP при обробці вдосконалених керамічних матеріалів виникають, оскільки недоліками цієї техніки є низька якість роздільної здатності, обробки поверхні, щільність та механічні характеристики.

У процесі SLS лазерний промінь високої потужності використовується для вибіркового опромінення поверхні цільового шару порошку. Потім порошок нагрівається і відбувається спікання для об'ємного з'єднання. Після цього на попередню поверхню наноситься новий шар порошку для наступного нагрівання та з'єднання. Таким чином, процес повторюється шар за шаром, доки не буде виготовлено розроблену 3D-деталь. Технологія SLS без опор дозволяє реалізувати геометрично керовані складні/пористі керамічні деталі. Таким чином, керамічний SLS не здатний виробляти повністю закриті конструкції. На рис. 9 зображені складні керамічні деталі, виготовлені методом SLS. Незважаючи на те, що недоліки керамічної SLS включають низьку роздільну здатність, погану обробку поверхні та пористі мікроструктури всередині виготовлених деталей, вона прийнятна для більшості застосувань, зокрема у виготовленні каркасів за допомогою томографії для цілей біомедичної інженерії.



**Рисунок 9** – Складні керамічні деталі, виготовлені методом SLS: (a) деталі з  $Al_2O_3$  за допомогою квазіізостатичного пресування та остаточного випалу; (b) частини 3YSZ після SLS і після поєднання з інфільтрацією під тиском/теплим ізостатичним пресуванням і остаточним випалом [2]

Підводячи підсумок можна сказати, що всі вище наведені методи 3D-друку застосовуються при виготовленні різних виробів технічної кераміки. Однак існують значні перешкоди для широкого використання 3D-друку. Промислове масове виробництво деталей і матеріалів з допомогою описаних методів потребує складного і вартісного обладнання. Крім того, недоліками

отриманих виробів є висока крихкість і низький коефіцієнт термічного розширення виробів.

### Список літератури

1. Zhang, F., Li, Z., et al. (2022). A review of 3D printed porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 42, 8, 3351–3373.
2. Chen, Z., Li, Z., et al. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (4), 661–687.
3. He, R., Liu, W., et al. (2018). Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method. *Ceramics International*, 44 (3), 3412–3416.
4. Schwentenwein, M., & Homa, J. (2015). Additive manufacturing of dense alumina ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 (1), 1–7.
5. Koroleva, A., Deiwick, A., et al. (2015). Osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in 3-D Zr-Si organic-inorganic scaffolds produced by two-photon polymerization technique. *PloS one*, 10 (2), e0118164.
6. Özkol, E., Wätjen, A. M., et al. (2010). Mechanical characterisation of miniaturised direct inkjet printed 3Y-TZP specimens for microelectronic applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (15), 3145–3152.
7. Singh, R. (2010). Three dimensional printing for casting applications: A state of art review and future perspectives. *Advanced materials research*, 83, 342–349.



УДК 666.3.017

## ВПЛИВ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МІКРОСФЕР НА ФОРМУВАЛЬНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТИЧНОЇ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ

**Вікторія Тобілко**, к. т. н., доц.,  
**Володимир Павленко**, к. т. н., доц.  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Досліджено вплив добавки алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості пластичної керамічної сировини. Вивчено фазовий, мінералогічний та хімічний склади основного глинистого компоненту та добавки до нього. Показано, що із збільшенням вмісту мікросфер у масі число пластичності змінюється несуттєво, а водопоглинання і поруватість ростуть, що суттєво впливає на міцність зразків.

**Ключові слова:** алюмосилікатні мікросфери, глина, пластичність, механічні властивості зразків.

**Abstract.** The influence of the addition of aluminosilicate microspheres on the forming and mechanical properties of plastic ceramic raw materials was studied. The phase, mineralogical and chemical compositions of the main clay component and its additives were studied. It is shown that with an increase in the content of microspheres in the mass, the number of plasticity changes insignificantly, while water absorption and porosity increase, which significantly affects the strength of the samples.

**Key words:** aluminosilicate microspheres, clay, plasticity, mechanical properties of samples.

При виготовленні виробів грубої та тонкої кераміки в якості основної сировини використовуються глинисті породи. Для покращення їх технологічних властивостей до складу шихти вводять різні домішки як природного, так і техногенного походження [1]. У даній роботі приведені дослідження впливу алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості маси на основі якісної високопластичної глини Веселовського родовища. Це допоможе вирішити питання



не лише покращенням властивостей маси, але й задачу із утилізацією промислових відходів.

Алюмосилікатні порожнисті мікросфери (ценосфери) входять до складу дисперсних летючих зол від пилоподібного спалювання вугілля на теплових електростанціях. За рахунок низької об'ємної густини вони можуть легко бути виділені у вигляді концентрату з використанням гравітаційних методів у водних середовищах або зібрані з водної поверхні сховищ золошлакових відходів.

Сукупність унікальних властивостей мікросфер обумовлює широкий спектр їх застосування у сучасній промисловості. Для них характерною є низька насипна густина ( $0,2\text{--}0,8\text{ г/см}^3$ ), малі розміри ( $5\text{--}500\text{ мкм}$ ), сферична форма, високі твердість (густина матеріалу стінок частинок –  $2,5\text{ г/см}^3$ ) і температура плавлення ( $T_{\text{пл}}=1350\text{--}1500^\circ\text{C}$ ), а також хімічна інертність (вміст основних компонентів змінюється в межах  $50\text{--}65\text{ мас. \% SiO}_2$ ;  $20\text{--}36\text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3$ ;  $2\text{--}10\text{ мас. \% Fe}_2\text{O}_3$ ). Ценосфери використовують у виробництві будівельних, теплоізоляційних, тампонажних матеріалів, а також в якості легких наповнювачів в різні типи полімерів і композиційних матеріалів [2].

Основним компонентом керамічної маси була глина Веселовського родовища, яка за своїм мінералогічним складом відноситься до каолін-гідрослюдистої сировини, містить домішками кварцу та включення циркону, рутилу, ільменіту, анатазу, тобто, належить до групи полімінеральних глин. Згідно проведеного рентгенофазового аналізу мінералогічний склад глини наступний: каолін 41 %, гідрослюда 32 %, кварц 27 %. Хімічний склад основних компонентів Веселовської глини (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 66,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 22,8;  $\text{CaO}$  – 0,97,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,78 та ВПП – 6,3 %.

У якості добавки використовували комерційні алюмосилікатні мікросфери (компанія Recycling Solutions) з наступними характеристиками: насипна густина –  $0,37\text{--}0,41\text{ г/см}^3$ , питома вага –  $0,65\text{--}0,75\text{ г/см}^3$ , середній розмір зерна –  $140\text{--}155\text{ мкм}$ . Проведений хімічний аналіз показав, що алюмосилікатні мікросфери містять 51,5 %  $\text{SiO}_2$ , 32,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,87 %  $\text{CaO}$  та 0,12 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . За даними рентгенофазового аналізу основними фазами

є муліт (45 %) і діоксид кремнію, представлений кварцем та аморфним  $\text{SiO}_2$ .

Для дослідження впливу алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості пластичної керамічної маси готували зразки з різним співвідношенням компонентів (№ 1 – 100 % глини, № 2 – 95 % глини і 5 % ценосфер, № 3 – 90 % глини і 10 % ценосфер, № 4 – 85 % глини і 15 % ценосфер). Формувальна вологість становила 20–22 %.

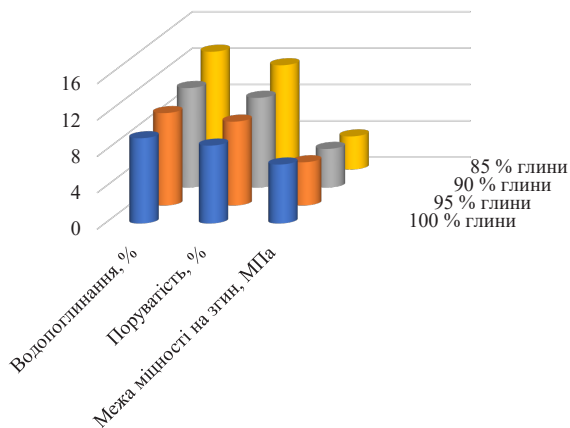
Встановлено, що при збільшенні вмісту добавки число пластичності глини пропорційно зменшується. Так, для маси, яка не містить ценосфер, воно складає 29 %, а для інших зразків – 26 %, 24 % та 23 % відповідно. Згідно [3] глиниста сировина з числом пластичності до 25 відноситься до середньопластичної, що у нашому випадку вказує на те, що додавання ценосфер до високопластичної глини Веселовського родовища дещо зменшує її число пластичності, виступаючи в якості спіснювача. Формування зразків, які містили більшу кількість введеної добавки (10–15 %) відбувалось дещо складніше і менш якісніше.

Для визначення межі міцності на стиск, згин, величин водопоглинання та поруватості матеріалу, виготовленого із досліджуваних мас, використовували традиційні методики [4; 5].

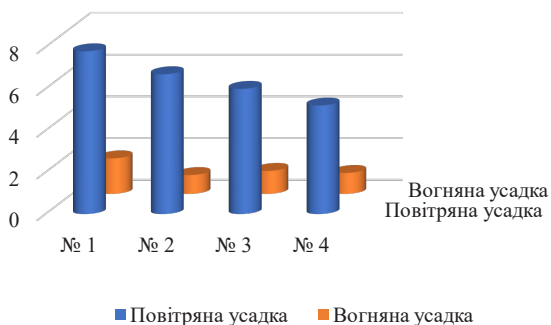
Було відформовано зразки у формі плиточок та балочок та кубиків необхідного розміру. Після висушування ( $t=200\text{ }^\circ\text{C}$ ) проводили випал при температурі  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 2 год. Отримані експериментальні дані представлені на рис. 1.

Значення межі міцності на стиск для зразку із глини (№ 1) склало 339 МПа, що значно перевищує такі для зразків №№ 2–4, які містили добавку алюмосфер. Так, із збільшенням її вмісту міцність зразків на стиск зменшується і становить 326 МПа для зразку № 2, 238 МПа для зразку № 3 і 157 МПа для зразку № 4. Значення повітряної та вогневої усадки зразків представлені на рис. 2.

З отриманих даних виходить, що із збільшенням вмісту добавки повітряна усадка зменшується від 7,8 % до 5,2 %, а вогняна складає біля 1 % для всіх зразків із добавкою мікросфер, що менше, для зразка, відформованого лише із глини (1,7 %).



**Рисунок 1** – Вплив додавання алюмосилікатних мікросфер на властивості керамічної маси



**Рисунок 2** – Повітряна та вогняна усадки зразків

Таким чином, отримані експериментальні дані вказують на те, що додавання алюмосилікатних мікросфер до пластичної глинистої сировини в кількості не більше 5 % сприяє покращенню сушильних властивостей пластичної глини, але зменшує механічні характеристики зразків. Необхідно провести додаткові дослідження при інших умовах експерименту перед тим, як зробити висновок про доцільність використання алюмосилікатних

мікросфер як компонента шихти при виготовленні виробів грубої та тонкої кераміки.

### Список літератури

1. Chernyak, L. Industrial waste as a factor of increasing the chemical resistance of ceramics. *Zastita Materijala*. 2022. 63 (2). P. 177–182.
2. Kostyuk, T. O., Plakhotnikov, K. V. Determination of thermal conductivity of composite material containing glass and aluminosilicate microspheres filled with air. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*, 2018. Вип. 175. С. 64–71.
3. ДСТУ Б В.2.7-60-97 Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація.
4. ДСТУ Б В.2.7-42-97 Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинення, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів.
5. ДСТУ 3716-98. Кераміка. Метод визначення границі міцності під час згинання.

UDK 678.026.3

## CLAY-BASED FILLERS AS HEAT-RESISTANT ORGANOSILICON COATINGS PROPERTIES MODIFIERS

**Tetyana Bikhalets,**  
**Viktoria Pakhomova**

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

**Abstract.** One of the aspects of creating resource- and energysaving technologies in one of the most energy-intensive industries – cement is being solved. The effect of energy saving was studied by increasing the corrosion resistance of the operation of units, in particular, dedusting units. The effect of fillers on the performance properties of organosilicon coatings, which are used to protect the inner surface of electrostatic precipitators, has been determined.

**Key words:** organosilicon varnish, clay minerals, corrosion resistance, electrostatic precipitator.

The need to take into account environmental problems has increased the requirements for environmental protection and tightened the standards for emissions of gases and dusty air into the atmosphere. Electrostatic precipitators are the most adapted devices for cleaning large volumes of gases [1].

At present, attempts are being made to improve dedusting devices and make them more reliable in operation. At the same time, there is a desire to more fully use the exhaust gases in the technology.

Since the largest amount of dust is emitted from the zones of drying, decarbonization and exothermic reactions, it mainly consists of a mixture of fired clay and undecomposed limestone. The dust may contain 10–25% clinker minerals:  $\beta$ - and  $\gamma$ - $C_2S$  (8–10%);  $C_2F$  and  $C_4AF$  (10–12%). With an increase in the content of clinker minerals in the dust, the content of free lime also increases from 2 to 14%. Compared to sludge, dust contains alkalis and sulfates in an increased amount [2].

Alkaline compounds are represented by sulfates, carbonates and bicarbonates of sodium and potassium, as well as alkaline silicates of variable composition. The amount of  $K_2O$  and  $Na_2O$  in the dust caught by electrostatic precipitators varies from 0.9 to 45% with the predominance of  $K_2O$ . At the same time, fine dust fractions (field III of the electrostatic precipitator) contain 3–4 times more alkalis than in bunkers I and II fields. The content of calcium sulfate in the dust is 0.8–7%.

Gradually, during the operation of electrostatic precipitators, the destruction of the metal of the structure occurs as a result of chemical or electrochemical interaction with a corrosive environment. The problem of protecting the internal working space of the electrostatic precipitator to increase the service life of the unit often arose before many cement plants, both in Ukraine and abroad [3]. Analyzing the experimental material on the creation of polyfunctional coatings based on organosilicon compounds for the protection of various materials, we proposed an organosilicon polymethylphenylsiloxane (PMPS) varnish, filled with oxides and dispersed clay minerals as a protective coating for steel structures [4; 5]. The main criterion for selecting the composition

for filling on the test sample was the maximum adhesion of the film to the metal substrate, taking into account the optimal content of the filler. Structural-mechanical and technological parameters of the proposed compositions showed a good correlation.

The oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  (amorphous and crystalline),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and some clay minerals, montmorillonite, kaolinite, and palygorskite, were used as fillers. The proposed compositions were applied to samples of steel ST. 3, a group of building steels. A total of 40 samples were prepared, which, after curing the film, were transferred to the cement plant and installed in the second field of the UG type electrostatic precipitator. The installed samples were periodically visually assessed and a conclusion was made about their safety. It turned out to be ineffective to assess the state of the surface in other ways.

After 6 months of testing, the coatings made with the introduction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fillers and kaolinite underwent changes – cracks appeared, peeling of the protective film was outlined. The rest of the samples were preserved in their original state, the continuity of the coating was not disturbed, but sticking of dust was indicated. After 12 months of testing, the surface of the films with the introduction of the filler changed more significantly: the coating with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filler by about 50% peeled off; the coating based on crystalline  $\text{SiO}_2$  and kaolinite peeled off by 60%.

At the same time, films containing  $\text{TiO}_2$ , the amorphous form of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and palygorskite remain unchanged.

The final check of the samples after 4 years of testing showed the following results. Films filled with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (crystalline) and kaolinite almost completely exfoliated. Films containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and montmorillonite exfoliated by about 40%. Films containing  $\text{SiO}_2$  (amorphous) and were preserved almost completely, but cracks appeared along the edges of the samples. The films containing  $\text{TiO}_2$  and palygorskite remained unchanged under the experimental conditions; showed the highest stability. We propose, taking into account the cost of fillers, compositions of PMPS varnish – palygorskite as protective coatings for metal structures under the influence of dust entrainment products from a rotary kiln.

### References

1. Semenishin, E. M., Painted, M. S. Energy technology of chemical-technological processes. Teaching. Manual. Lviv: NU LP Publishing House, 2005. 420 p.
2. Thermal installations, systems, equipment / Ed. B. A. Levchenko, L. L. Tovazhnyansky. H. : NTU “KhPI”, 2015. Т. 3. 728 p.
3. Refrigeration units: Textbook / 6th ed. Revised and supplemented / I. G. Chumak, V. P. Chepurnenko, S. Yu. Laryanovsky and others; For order. I. G. Chumaka. Odessa: Refprintinfo, 2006. 550 p.
4. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, В. А. Свідерський, А. Б. Федунь. Мат. III Міжн. конф. Львів, 1996. С. 182–184.
5. Energysaving technology of obtaining composite binders using technogenic wastes / A. A. Romanovich, M. A. Romanovich, A. I. Belov, E. I. Chekhovskoy. International Conference “Complex equipment of quality control laboratories”. J. Phys.: Conf. Ser., 2018. 1118 (1). P. 1–7.