

Международный научно-производственный журнал

КЕРАМИКА: наука и жизнь

КИЕВ 2017

Международный научно-производственный журнал
«Керамика: наука и жизнь»

Основан в 2007 году

Проблематика:

технологии, оборудование, материалы, тепломассообменные процессы и аппараты, теория и практика сушки, энергоэффективность процессов, экология, контрольно-измерительные приборы, автоматизация производства

Периодичность издания:

4 раза в год

Свидетельство о государственной регистрации:

КВ №13065-1949Р от 13.08.2007 года

Журнал внесен в перечень научных специализированных изданий Украины,

в которых могут публиковаться результаты диссертационных работ на соискание научных степеней доктора и кандидата наук

(приложение к постановлению президиума ВАК Украины от 21.05.2008 года №1-05/5, утверждено приказом Министерства образования и науки Украины от 07.10.2016 года №1222)

Языки издания:

украинский, русский, английский

Учредители:

Государственное предприятие «Инженерный центр «Сушка»»,
Институт технической теплофизики НАН Украины,
ООО «Украинская ассоциация керамики»

Главный редактор:

академик НАН Украины Долинский Анатолий Андреевич

Заместитель главного редактора:

к.т.н., проф. Рева Владимир Иванович

Ответственный редактор:

д.т.н., проф. Кашурин Алексей Николаевич

Ответственный секретарь:

к.т.н., с.н.с. Недбайло Александр Николаевич

Выпускающий редактор:

Кобинская Елена Викторовна

Члены редакционной коллегии:

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer (Германия); professor Yang Changhui (Китай);
professor Cristina Leonelli (Италия); д.т.н., проф. Кривенко П.В.; чл.-кор. НАН Украины Басок Б.И.;
д.т.н., проф. Гоц В.И.; д.т.н., проф. Пушкарева Е.К.; д.т.н., проф. Черняк Л.П.;
д.т.н., проф. Опекунов В.В. (Республика Беларусь); д.т.н., проф. Петровский В.Я.;
к.т.н., проф. Захарченко П.В.; к.т.н., с.н.с. Чайка А.И.; к.т.н. Тельников Е.Я.

Верстка и дизайн

Гончар Наталья Вадимовна

Адрес редакции:

ГП «ИЦ «Сушка»» ИТТФ НАН Украины,
ул. Булаховского, 2, корпус 2, Киев, 03164, Украина,
тел. +380444240279, т/ф +380444243283,
e-mail: icsushka@gmail.com, <http://ceramic-journal.org.ua>

Тираж – 150 экземпляров

Содержание журнала

«Керамика: наука и жизнь» № 1(34), 2017

Технологии

Дашкова Т.С., Глуховський В.В., Глуховський І.В.

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ НЕАВТОКЛАВНЫЕ И МИКРОПОРИСТЫЕ АВТОКЛАВНЫЕ ГАЗОБЕ-
ТОНЫ.....4

Коваленко О.А., Рагуля А.В.

ОСОБЛИВОСТІ ДОПУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ ТИТАНАТУ БАРИЮ З МЕ-
ТОЮ ОТРИМАННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-РЕЛАКСОРІВ З РОЗМИТИМ ФАЗОВИМ ПЕРЕХО-
ДОМ.....12

Дашкова Т.С., Глуховський В.В., Глуховський І.В.

ВИТРАТА КЛІНКЕРНОЇ СКЛАДОВОЇ У ПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ З АКТИВНИМИ МІНЕРАЛЬНИ-
МИ ДОБАВКАМИ.....24

Пушкарьова К.К., Каверин К.О.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ КОНТАКТНОЇ ЗОНИ «В'ЯЖУЧА РЕЧО-
ВИНА – КЕРАМЗИТОВИЙ ГРАВІЙ» ТА ОЦІНКА ЇЇ ВПЛИВУ НА КІНЕТИКУ НАРОЩУВАН-
НЯ МІЦНОСТІ ЛЕГКИХ БЕТОНІВ.....32

Мурзак М.С., Собченко В.В., Степанюк А.Р.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОСИЛІКАТНОГО МАТЕРІАЛУ.....42

УДК 666.973.6

Дашкова Т.С., Глуховський В.В., Глуховський І.В.

Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», м. Київ

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ НЕАВТОКЛАВНЫЕ И МИКРОПОРИСТЫЕ АВТОКЛАВНЫЕ ГАЗОБЕТОНЫ

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

Наведено результати дослідження основних фізико-механічних властивостей ніздрюватих бетонів на основі великотоннажних відходів металургії. Встановлено вид залежності міцності бетонів ніздрюватої структури від міцності матеріалу матриці. Представлені результати дослідження властивостей мікропористого газобетону.

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

Введение

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

Но, позволяя существенно сократить тепловые потери зданий, традиционный газобетон в своем производстве предполагает присутствие высокотемпературных процессов (автоклавирование) и использование исходных продуктов, производство которых сопровождается образованием большого количества парникового газа (CO₂). В состав сырьевой смеси автоклавного газобетона входит до 40% массы портландцемента и извести. Производство этих вяжущих сопровождается выделением в атмосферу большого количества CO₂. Парниковый газ образуется не только при декарбонизации известняка (до 300 кг на тонну портландцемента и до 780 кг на тонну извести), но и при сжигании топлива, которое

используется для обжига исходных сырьевых смесей. Учитывая наличие углекислого газа, образующегося при транспортировании готового продукта, специалисты считают, что создание одной тонны цемента сопровождается выпуском в атмосферу одной тонны углекислого газа [1].

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

Целью комплекса научных исследований явилось создание новых технологий производства неавтоклавного газобетона на основе крупнотоннажных отходов промышленности и технологий изготовления микропористого автоклавного газобетона низкой плотности.

Неавтоклавный газобетон на основе крупнотоннажных отходов промышленности

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

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

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

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

где R_m – прочность материала матрицы плотностью ρ_m ;

R_p – прочность пористого материала плотностью ρ_p .

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

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

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

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

Таблица 1.

Результаты статистической обработки результатов испытания

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

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

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

Таблица 2.

Основные характеристики щелочного цемента.

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

*в скобках – прочность при изгибе

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

Результаты испытания образцов неавтоклавного газобетона (таблица 3), которые были

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

Таблица 3.

Физико-механические характеристики неавтоклавных газобетонов на основе щелочного цемента

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

Отличительной особенностью неавтоклавных газобетонов от аналогичных композиций автоклавного твердения является увеличение предела прочности во время сжатия при последующем твердении в течение 90 суток.

Таблица 4.

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

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

Высокая щелочная среда щелочного цемента обеспечивает химическое взаимодействие продуктов его гидратации с поверхностью заполнителя - кварцевого песка. Отсутствие такого взаимодействия в композициях на основе портландцемента обуславливает заметное снижение прочности при сжатии композиций газобетона (таблица 4). При введении в состав газобетона кварцевого песка в количестве 25 % от массы портландцемента прочность снижается до 68 % от прочности композиций без заполнителя. С увеличением доли заполнителя до 43 и 67 % прочность снижается до 66 и 54 % соответственно. В то же время, при введении кварцевого песка в состав композиций на основе щелочного цемента в количестве 50 и 100 % от массы шлака, снижение прочности составляет 10 и 20 % соответственно.

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

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

Таблица 5.

Требования стандарта и прочностные характеристики неавтоклавного газобетона на основе щелочного цемента.

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



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



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

Микропористый автоклавный газобетон низкой плотности

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

Традиционные автоклавные газобетоны, в силу специфики их производства, характеризуются наличием макропор размером 0,5 – 3,0 мм (рис. 3а). Данная структура полностью определяется пространственным расположением частиц алюминиевой пудры в смеси после ее перемешивания и размером частиц этого газообразователя. Макропористая структура традиционного газобетона определяет в последующем его эксплуатационные характеристики и ограничивает область его использования во влажных средах. По результатам длительного обследования [8] установлено, что использование изделий из автоклавного газобетона без защитных покрытий в условиях повышенной влажности или при воздействии агрессивных сред приводит к быстрому их разрушению. Традиционные наружные защитные покрытия эффективно устраняют указанный недостаток, однако, в силу

наличия макропористой структуры автоклавного газобетона, требуют обязательного выполнения штукатурных работ, что заметно усложняет и удорожает завершающий этап строительства.

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



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

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

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

Таблица 6.

Физико-механические характеристики микропористого автоклавного газобетона

Марка бетона по плотности	Уровни прочности автоклавного газобетона, МПа, по стандарту [7]	Плотность образца кг/м ³	Прочность при сжатии МПа
D250	0,72	280	0,86
D350	1,45	370	1,70
D400	1,45	400	2,08
D500	2,17 – 3,62	550	2,28
D600	2,90 – 3,62	630	4,60

Представленные результаты показывают, что прочностные характеристики микропористого автоклавного газобетона по уровню прочности соответствуют требованиям стандарта. При этом необходимо отметить, что технология их изготовления позволяет осуществлять не только поверхностную гидрофобизацию, которая выполняется после

автоклавной обработки, но и осуществлять гидрофобизацию в объеме массива в процессе приготовления смеси. Особенностью указанной технологии является повышенный удельный расход тепловой энергии, однако в структуре себестоимости этот перерасход компенсируется отсутствием в технологической смеси алюминиевой пудры.

Перечень ссылок

1. <http://www.us-concrete.com/sustainability/ef-technology/>
2. Ицкович С.М. Заполнители для бетона. – Минск: Выш. шк., 1983. – 214 с.
3. Пинкскер В.А. Физическая основа параболической зависимости между объемной массой и прочностью ячеистого бетона / Пинскер В.А. // Строит. материалы. 1965. № 8. С. 27 – 28.
4. Глуховський В.В. Залежність міцності ніздрюватих бетонів від міцності матеріалу матриці // VII Міжнародна конференція «Strategy of quality in the industry and education» / Глуховський В.В., Глуховський І.В., Дашкова Т.С. – Варна – 2011. – Том 3. – с. 67 – 70.
5. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под общ. ред. проф. В.Д. Глуховского. – Киев : Вища школа, 1979. – 232 с.
6. ДСТУ Б В.2.7-181:2009 Строительные материалы. Щелочные цементы.
7. ДСТУ Б В.2.7-45:2010 Строительные материалы. Ячеистые бетоны.
8. Силаенков Е.В. Долговечность изделий из ячеистых бетонов. – М.: Стройиздат. 1986. – 176с.

УДК 541.67

Коваленко О.А., Рагуля А.В.

Институт проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України, м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ ДОПУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ ТИТАНАТУ БАРІЮ З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-РЕЛАКСОРІВ З РОЗМИТИМ ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ

Проведений огляд літератури допантів та методів допування нанодисперсного порошку титанату барію з метою отримання сегнетоелектричних матеріалів з релаксорною поведінкою і розмитим фазовим переходом, зокрема, досліджені елементи для згладження температурної залежності діелектричної проникності та визначений найбільш доцільний метод отримання стехіометричного допованого нанодисперсного титанату барію з високою продуктивністю і економічністю, а також з відсутністю вторинних фаз.

Проведенный обзор литературы допантов и методов допирования нанодисперсного порошка титаната бария с целью получения сегнетоэлектрических материалов с релаксорным поведением и размытым фазовым переходом, в частности, исследованы элементы для сглаживания температурной зависимости диэлектрической проницаемости и определен наиболее целесообразный метод получения стехиометрического допированного нанодисперсного титаната бария высокой производительностью и экономичностью, а также с отсутствием вторичных фаз.

Literature review of dopant and methods of doping barium titanate nanopowder to obtain ferroelectric materials with relaxor behavior and diffuse phase transition was conducted. Particularly, elements for smoothing the temperature dependence of the dielectric constant was characterized and the most appropriate method for stoichiometric doped barium titanate nanopowder with the lack of secondary phases, high performance and efficiency was determined.

Вступ

Керамічні діелектрики складають важливу частину елементів сучасної електронної техніки [1], зокрема конденсаторної індустрії, де за рахунок своїх унікальних властивостей найширшого використання набув титанат барію.

Оскільки розвиток сучасної електроніки передбачає зменшення розмірів елементів одночасно зі збереженням основних технічних, експлуатаційних властивостей його компонентів, актуальним є використання в технології виробництва діелектриків порошків нанорозміру. Це дозволяє за рахунок суттєвого ущільнення частинок в об'ємі та за рахунок особливостей поведінки нанорозмірних систем кардинально зменшити розміри і значно покращити характеристики кінцевого продукту. Більше того, дрібна морфологія дозволяє знизити температуру спікання і використовувати менш дорогі електроди.

Крім того, в останні роки активно досліджується біосумісність нанодисперсних порошків титанату барію та можливість їх використання в сфері наномедицини, зокрема, в тканинній інженерії, стимуляції клітин, терапії раку, доставки лікарських засобів тощо [2].

Основними критеріями ефективного використання даного діелектричного матеріалу є збереження таких експлуатаційних властивостей, як висока діелектрична проникність, температурна стабільність, низькі діелектричні втрати при максимальній діелектричній міцності і питомому об'ємному опорі, а також висока стійкість до електрохімічного старіння.

Оскільки забезпечення ефективної та надійної роботи діелектрика в широкому температурному інтервалі обумовлюється характером фазового переходу в точці Кюрі, то актуальним на сьогоднішній день є отримання допованих сегнетоелектриків-релаксорів з розмитим фазовим переходом в даній точці з метою згладжування температурної залежності діелектричної проникності.

1. Релаксорна поведінка сегнетоелектричних матеріалів

Сегнетоелектричні матеріали типу перовскіту зазвичай характеризуються високими значеннями діелектричної проникності. Однак існують типи сегнетоелектриків так звані сегнетоелектрики-релаксори, які останнім часом заслуговують на особливу увагу у зв'язку з унікальними діелектричними властивостями, які ще досі не достатньо добре вивчені. Особливостями релаксорної поведінки є широкі піки температурної залежності діелектричної проникності, різниця в значеннях температур максимуму дійсної і уявної складової діелектричної проникності, а також не виконання закону Кюрі - Вейса за температури, близької до температури максимуму дійсної складової діелектричної проникності, яка залежить від частоти вимірювання, але не пов'язана з фазовим переходом [3].

Згладження температурної залежності можливе за умови розмиття фазового переходу і розширення температураутної залежності діелектричної проникності за рахунок ефекту стиснення (Pinching effect) [4], тобто "сплющення" трьох фазових переходів (ромбічно-орторомбічних (P-O), орторомбічно-тетрагональних (O-T), тетрагонально-

кубічних (Т-К) модифікацій) в одній точці Кюрі, що, однак, призводить до суттєвого зниження діелектричної проникності.

Розмиття фазового переходу відбувається за рахунок механічних напружень, які, власне, визначають висоту максимального значення діелектричної проникності. Для цього необхідне зменшення розміру зерен або використання гетерогенних матеріалів, особливістю яких є флуктуація композиту, що також викликає внутрішні напруження.

Одним із способів забезпечення плавності фазового переходу в точці Кюрі, тобто для згладження температурної залежності діелектричної проникності, є допування сегнетоелектричних матеріалів за допомогою фазозміщувачів, інгібіторів, акцепторів та донорів, зокрема за допомогою Mn (II) [5], Ca (II), Zr (IV), Pb (II), а також таких рідкоземельних елементів, як Nb (V) [6], Y (III) [7] тощо.

Іншим способом послаблення температурної залежності є синтез порошку з розмірами менше 10 нм. Зі зменшенням розмірів буде відповідно збільшуватися кількість доменів, а відтак зростати частина доменних стінок у загальному об'ємі, в результаті чого буде підвищуватись напруженість частинок і, як наслідок, відбуватися розмиття фазового переходу. При цьому зі зростанням доменних стінок, які входять у загальний вклад відносної діелектричної проникності, буде зростати діелектрична проникність.

Однак питання відносно впливу розміру частинок на релаксору поведінку сегнетоелектрика суперечливе. З одного боку, зі зменшенням розміру зменшуються сегнетоелектричні домени, внаслідок чого в матеріалі зростає кількість менших за розміром доменів, і в результаті збільшується кількість доменних стінок в одиниці об'єму, що веде до зростання діелектричної проникності. З іншого боку, кількість внутрішніх механічних стресів при цьому формує високоенергетичну кристалічну решітку, що веде до фазового переходу в кубічну (параелектричну) фазу, в якій втрачаються сегнетоелектричні властивості матеріалу.

1. Допування нанопорошку титанату барію

Недопований електрично ізольований ВТ стає напівпровідником при високій температурі (більше 1350°C) або в умовах відновлюючого середовища в результаті внутрішніх дефектів, утворених кисневими вакансіями. Використання індивідуальних сполук-сегнетоелектриків в якості основи для технічних матеріалів в цьому випадку недоцільне через їх недостатньо високу діелектричну проникність і незадовільну температурну залежність [1].

Другий компонент твердого розчину BaTiO₃, як правило, несегнетоелектрична сполука, при додаванні якої знижується температура Кюрі. Широко використовуються тверді розчини на основі декількох бінарних систем з ізовалентним заміщенням іонів.

2.2. Характеристика допантів

Допування елементами може відбуватися за рахунок ізовалентного або гетеровалентного заміщення атомів у вузлах А і В кристалічної решітки перовскітної структури ABO_3 .

З метою зміщення температури фазового переходу та згладження кривої температурної залежності діелектричної проникності в якості ізовалентних іонів вводять іони Zr^{4+} , Ca^{2+} у вузли Ті та Ва відповідно, а в якості гетеровалентних іонів, головним чином, вводять оксиди рідкоземельних елементів, які додатково дозволяють пригнічувати ріст зерен титанату барію.

Таблиця 1.

Характеристика допантів

	Локація	Властивості	Оптимальна кількість	Джерело
Гетеровалентне заміщення				
Nb^{5+} Nb^{3+}	Октаедр (вузол В)	Донор. Nb_2O_3 розмиває фазовий перехід Зміщує T_c у бік менших температур. Інгібує ріст зерен $\downarrow T_{T-C} \uparrow T_{T-O}$ і T_{O-P} Забезпечує релаксорні властивості. При збільшенні Nb зростає $tg\delta$ і спадає ϵ .	1%	[6] [7] [9]
Mn^{3+} Mn^{2+}	Октаедр (вузол В)	Акцептор. Захоплення вільних електронів (компенсація заряду). Зменшує ϵ . Не впливає на розмір кристалу.	0,05-3%	[5]
Y^{3+}	Додекаедр/ Октаедр (вузли А/В)	Зміщує T_c в бік менших температур. Сприяє ущільненню та пригнічує ріст зерен. Знижує діелектричні втрати. Сприяє плавному фазовому переходу.	$x < 0,015$ (A-site) $x < 0,059$ (B-site)	[7] [10] [11]
Ізовалентне заміщення				
Ca^{2+}	Додекаедр (вузол А)	Підвищує температуру Кюрі. Інгібує ріст зерен під час спікання. Сприяє ефекту стиснення (Pinching effect).	25%	[12]
Zr^{4+}	Октаедр (вузол В)	Фазозмішувач. Інгібує ріст зерен під час спікання. $\downarrow T_{T-C} \uparrow T_{T-O}$ і T_{O-P} Сприяє ефекту стиснення (Pinching effect). $T_c < T_{кімн}$ Розширює ϵ (Т). За $x > 0,2$ забезпечує дифузійний фазовий перехід. Надає матеріалу змішаної сегнеторелаксорної поведінки.	13-15 % $x = 0,2$	[13] [14]

Зокрема, у вузли катіону Ва додекаедра в якості допantu можна вводити такі елементи, як Co^{2+} [8] (для компенсації заряду, спричиненого введенням іонів Nb), La^{3+} , Ce^{3+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , в результаті чого утворюються вакансії Ti. В локації катіону Ti октаедру можна вводити іони Nb^{5+} , Ce^{3+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , Al^{3+} , Y^{3+} , в результаті чого виникає дисбаланс заряду, утворюються кисневі вакансії і, як наслідок, зростає електропровідність матеріалу та з'являються пробої. В цьому випадку необхідно забезпечити електронейтральність ґратки і компенсувати заряд за рахунок внесення в решітку іонів акцептора (наприклад, Mn^{3+}).

Однак, у багатьох роботах допування гетеровалентними рідкоземельними елементами призводить не до дифундування елементів у структуру решітки (як у випадку ізовалентного заміщення), а до накопичення даних елементів на границях зерен, тобто з утворенням структури «ядро-оболонка». Про це свідчать значно вищі значення імпедансу на границях зерен, ніж усередині, що обумовлює також різницю діелектричної проникності [28].

В праці [1] зазначено, що у випадку однофазного твердого розчину неможливо отримати розмитий фазовий перехід з низькою температурною залежністю діелектричних параметрів, оскільки необхідно декілька кристалічних фаз з різними положеннями температури Кюрі. Формування двофазних систем може відбуватися в умовах заміщення чотирьохвалентного металу трьох- і п'ятивалентними металами.

В кераміці зі згладженою температурною залежністю $\epsilon(T)$, отриманою на основі гетерогенного твердого розчину титанату барію (BT), обидві фази реалізуються в межах одного зерна, де центральна частина – BT, а оболонка – твердий розчин з розмитим фазовим переходом, тобто формується «зонально-оболонкова структура». Наприклад, для полегшення спікання додають Ві. При цьому Ві не встигає прореагувати з BT по всій глибині і фаза, збагачена Ві, знаходиться в поверхневому шарі, тобто утворюється зонально-оболонкова структура (ЗОС). Зі зменшенням розміру зерна збільшується повнота утворення твердих розчинів з розмитим фазовим переходом. Сегнетоелектрикам з ЗОС характерна наявність релаксаційної поляризації, що викликана розмитим фазовим переходом. Причому причиною розмитості є макроскопічна рівноважна неоднорідність, що пов'язана з реакціями утворення твердих розчинів., а не з флуктуацією складу.

1.2.1. Ніобій Nb

Додавання іонів Nb^{5+} інгібує ріст зерен, зміщує фазовий перехід T-C в бік нижчих температур, а T-O і O-P в бік вищих температур, за рахунок чого спостерігається так званий «ефект сплющення» (Pinching effect), при якому всі три фазові переходи

відбуваються майже в одній точці. При цьому зміщення Т-С в бік нижчих температур можна пояснити зменшенням розміру кристалів.

У системі $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ з розмірами частинок 10 - 30 мкм при додаванні Nb_2O_5 утворюється твердий розчин зі значно меншими розмірами частинок (4 - 6 мкм), що пояснюється формуванням на поверхні одної фази іншою, а це інгібує ріст зерен. Однак отриманий композит втрачає сегнетоелектричні властивості і має низькі значення діелектричної проникності. Втрату сегнетоелектричних властивостей можна пояснити руйнуванням зв'язку Ti-O-Ti, що відповідає за сегнетовластивості та стабільність тетрагональної фази, внаслідок чого відбувається зміщення Т-С. Такий розрив характерний також при заміні Ti іонами Mn.

Однак в праці [6] зазначено, що введення іонів Nb за рахунок донорного гетеровалентного заміщення формує дисбаланс заряду та викликає електропровідність, що підвищує діелектричну проникність. Для компенсації заряду зазвичай вводять в якості акцептору іони Mn, які захоплюють вільні електрони і сприяють стабілізації електронейтральності решітки.

1.2.2. Ітрій Y

Внесення в решітку BaTiO_3 іонів ітрію (Y) дозволяє інгібувати ріст зерен і таким чином ущільнити частинки в об'ємі. Очевидно, набуття плавного фазового переходу при допуванні іонами Y пов'язане з пригніченням росту зерна, що супроводжується механічними напруженнями.

Y може займати як вузли A, так і B, оскільки його іонний радіус має середнє значення між Ba^{2+} і Ti^{4+} [7,11]. Причому локація Y в решітці залежить від співвідношення Ba/Ti і не залежить від кисневого парціального тиску. Заміщення іонами Y іонів Ba в A-вузлах обумовлює утворення вакансій Ti. При заміщенні іонів Ti у B-вузлах формуються кисневі вакансії, що призводить до появи напівпровідникових властивостей.

1.2.3. Манган Mn

Валентний стан іонів мангану (Mn) дозволяє захопити вільні заряди в діелектриках, впливаючи таким чином на електричні властивості та мікроструктуру. Додавання невеликої кількості Mn компенсує дисбаланс заряду, спричиненого додаванням іонів Nb або інших донорів електронів. При цьому Mn сегрегуються на границях зерен, на відміну від Nb, що дифундує в середину зерен BaTiO_3 .

Введення в решітку іонів Mn не впливає на розмір кристалу, однак зменшує діелектричну проникність, оскільки іони Mn займають більш центральне положення, в порівнянні з іонами Ti [5].

1.2.4. Лантан La

Механізм допування SrTiO₃ лантаном (La), очевидно, передбачає акумулювання іонів La на границях зерен, оскільки дані рентгенівського фотоелектронного спектроскопу не виявляють зміни 3d стану Ti. В свою чергу зміна 3d стану Ti вказувала б на зміну валентності Ti за рахунок деформації ґратки внаслідок оточення La кисневими іонами, що свідчило б про внесення іонів La безпосередньо в решітку та заміні іонами La іонів Sr.

1.2.5. Кальцій Ca

Допування BaTiO₃ іонами Ca інгібує ріст зерен під час спікання. Оскільки поведінка діелектричного параметра залежить від розміру зерен, допування призводить до розширення і сплющення максимуму діелектричної проникності.

Зазвичай введення іонів Ca проводять для підвищення T_c, для розширення робочого температурного інтервалу, оскільки діелектрична проникність знижується після переходу через T_c, що відбувається за рахунок не центрального положення Ca, в порівнянні з іонами Ba. В області існування твердих розчинів в точці Кюрі зміни незначні, в той час як положення низькотемпературних фазових переходів знижуються зі зростанням концентрації CaTiO₃.

1.2.6. Цирконій Zr

Аналогічно Ca, додавання іонів цирконію (Zr) призводить до пригнічення росту зерна, розширення і сплющення максимуму діелектричної проникності.

При цьому всі фазові переходи відбуваються в одній температурній області. Фазові переходи розмиті внаслідок існування трьох фаз. Ступінь розмиття визначає ступінь формування кристалічної структури і розмір зерна. Допування іонами Zr ефективно не лише з точки зору зміщення T_c нижче кімнатної температури, але й з точки зору значного послаблення температурної залежності діелектричної проникності. Цирконій хімічно більш стійкий, ніж Ti або інший В-вузол. Тому він сильно пригнічує провідність за рахунок механізму захоплення, що призводить до зниження втрат заряду керамічного матеріалу. Для контролю температури фазового переходу важливим є співвідношення Zr/Ti. При $x > 0,08$ BTZ виявляє широку криву температурної залежності діелектричної проникності біля T_c, спричиненого неоднорідним розподілом Zr у вузлах Ti і за рахунок напружень у зернах.

Окрім того, допування цирконієм впливає на порядок фазового переходу за температурою Кюрі, де перший порядок змінюється на другий при збільшенні вмісту цирконію, що є наслідком збігу температури Кюрі і температури Кюрі-Вейса.

2. Методи синтезу допованого нанодисперсного порошку титанату барію

Синтез нанопорошку із заданими характеристиками залежить безпосередньо від чистоти та особливостей структури порошку, що, в свою чергу, залежить від методу

отримання.

Існують різні методи отримання допованого нанодисперсного порошку титанату барію. Традиційний твердофазний синтез [15], незважаючи на простоту приготування, має ряд недоліків, пов'язаних з високими температурами процесу, що призводять до коалесценції і росту зерен, наявності вторинних фаз, а також неможливості забезпечити якісне допування, високу стехіометрію та вузький розподіл за розмірами тощо.

Натомість тонкі хімічні методи отримання нанорозмірного порошку дозволяють отримати нанорозмірні порошки з високою дисперсністю, чистотою, стехіометрією та можливістю якісного однорідного допування. Найбільш перспективними є методи хімічного осадження [18 - 26]: золь-гель метод (з використанням міцелярних або полімерних гелів), гідротермальний [5], метод комплексонатної гомогенізації, метод під дією мікрохвильового випромінювання, метод швидкого термічного розкладу прекурсорів в розчині тощо [16].

З іншого боку, такі тонкі методи, як золь-гель та гідротермальний, незважаючи на безумовний ряд переваг в досягненні нанорозмірного гомогенного порошку на основі складних оксидів та можливості отримання порошків з ідеальними властивостями, мають суттєві недоліки з точки зору масштабності виробництва, наявної пористості, високої вартості реагентів та обладнання, а також значної тривалості процесу. Натомість метод співосадження дозволяє отримати стехіометричний нанорозмірний порошок з вузьким розподілом за розміром, з мінімізацією вторинної фази, з невисокими витратами на пристрої та обладнання, короткою тривалістю процесу, можливістю синтезу за стандартних умов та масштабністю виробництва.

Таблиця 2.

Приклади матеріалів, отриманих різними методами

Матеріал	Метод синтезу	Джерело
Y-doped $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3\delta}$	Оксалатний	17
$\text{Ba}_{0,80}\text{Pb}_{0,20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0 \dots 0,1$)	Твердофазний	27
Y,Mg-doped BaTiO_3	Ядро-оболонка	28
Zr-doped BaTiO_3	Золь-гель	29

Діелектричні властивості залежать від методу допування. Виявлено, що найкращі діелектричні властивості при модифікуванні допантами у формі оксиду, ніж співосадженням їх солей [9].

В іншій праці елемент Mn краще вносити в решітку $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{O}_3$ у вигляді іону, ніж у формі MnCO_3 . Наприклад, в патенті [23] в якості джерела іонів Mn використовували MnCl_2 , який розчиняється в розчині титану та барію з отриманням задовільного

співвідношення Ва/Ті, з хорошим контролем розміру частинок, що вказує на доцільність використання методу співосадження для рівномірного допування титанат барію.

Допування можна проводити наступними способами:

- додаванням допантів до процесу синтезу. При цьому потрібна найнижча відносно інших способів температура спікання, необхідна для максимальної щільності. При цьому швидкість ущільнення обумовлена наявністю рідкої фази, яка утворюється внаслідок стехіометричного дефекту Ва. Однак механізм компенсації заряду передбачає появу вакансій Ті, що сприяє швидкій дифузії і росту зерен;

- допуванням оксидами елементів вже синтезованого титанату барію. При цьому ріст зерен пригнічується і знижується температура максимальної щільності;

- хімічним співосадженням допантів на синтезованому титанаті барію. Метод дозволяє отримати найвищу щільність за рахунок кращого розподілу допантів на границях зерен, однак для даного процесу необхідна вища температура та час спікання) [9].

Кількість успішних синтезів, допованих нанопорошків ВаТіО₃, вкрай низька і обмежена, що пов'язано з низькою стехіометрією отриманих структур та нерівномірним розподілом допантів, тому дане питання потребує детального розгляду та дослідження.

В останні роки привертає увагу метод так званого «ядро-оболонка» (core-shell) за свої розширені можливості, який дозволяє отримати двофазний компонент, що містить кристалічне ядро, аморфну оболонку і має схожий склад. У випадку допування ВТ ніобієм утворюється аналогічна зонально-оболонкова структурна технологія, яка за рахунок утворення ядра ВТ та шару на основі розчину ВТ і допанту, інгібує ріст зерен за рахунок оболонки, а за рахунок гетерогенності забезпечує розмитий фазовий перехід [1]. Однак, елементи, доповані таким чином, не входять у склад внутрішньої решітки, а також оболонка не тільки гальмує ріст зерен, але й знижує суттєво діелектричну проникність..

У роботі [30] описаний одноступінчатий процес core-shell методом вологої хімії з допомогою ультразвуку. Однак порошок, отриманий даним методом, має доволі великі розміри.

З точки зору продуктивності, стехіометрії, простоти, швидкості процесу, економічності найкращим методом для синтезу допованого нанопрошку є метод співосадження, при якому з розчину з певними елементами осаджується відповідний комплекс.

Основними проблемами даного синтезу є нерівномірний розподіл елементів-допантів у структурі титанату барію, наявність вторинних фаз, неоднчасне осадження елементів у варіанті оксалат-методу, тривалості та собівартості процесу тощо.

Висновки

Останнім часом особливої уваги заслуговують сегнетоелектрики-релаксори з розмитим фазовим переходом. З метою зміщення температури фазового переходу та згладження кривої температурної залежності діелектричної проникності порошок титанату барію допують різними елементами. В якості ізовалентних іонів вводять іони Zr(IV), Ca(II) у вузли Ti та Ba відповідно, а в якості гетеровалентних іонів, головним чином, вводять оксиди рідкоземельних елементів, зокрема, іони Nb (V), Y (III), які також пригнічують ріст зерен титанату барію. У вузлі катіону Ba додекаедра в якості допанту можна вводити іони Co^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Sr^{2+} , Y^{3+} . В локації катіону Ti октаедру можна вводити іони Nb^{5+} , Ce^{3+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , Al^{3+} , Y^{3+} . Дисбаланс заряду, спричинений гетерогенним заміщенням іонів донорами, можна усунути шляхом додавання акцепторів, які захоплюють вільні електрони і таким чином забезпечують електронейтральність решітки.

Рівномірний розподіл елементів у структурі залежить безпосередньо від методу отримання допованого нанодисперсного порошку титанату барію. Серед найбільш перспективних тонких хімічних методів отримання допованого нанопорошку титанату барію найбільш доцільним, з точки зору стехіометричності, економічності, відсутності вторинної фази, короткої тривалості процесу та продуктивності є метод осадження.

Перелік посилань

1. Б.А. Ротенберг. Керамические конденсаторные диэлектрики // СПб. : Тип. ОАО НИИ "Тириконд" ; СПб. : РФФИ, 2000. - 245 с. : ил. - Библиогр.: С. 228-245. - 70.00 р.
2. Giada Graziana Genchi, Attilio Marino, Antonella Rocca, Virgilio Mattoli and Gianni Ciofani. Barium titanate nanoparticles: promising multitasking vectors in nanomedicine. Nanotechnology 27 (2016) 232001 (19pp) 2016 IOP Publishing Ltd Printed in the UK
3. A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar, O. García-Zaldívar and Y. González-Abreu. Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics // "Advances in Ferroelectrics", 2012.
4. Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO_3 (I): La - and Al-doped solid solutions J. Appl. Phys. 97, 074105 (2005); 10.1063/1.1879074
5. T.Sahoo, G.K. Pradhan, M.K. Rath, B. Pandey,. Characterization and photoluminescence studies on hydrothermally synthesized Mn-doped barium titanate nanopowders // Materials Letters (2007).
6. M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, R. Grigalaitis, Donor-acceptor joint effect in barium titanate systems// Ceramics International, vol. 41, 2015, pp. 11365 - 11371.

7. S.Suasmoro, E.Hastuti, D.Darminto. Defect analysis of Y³⁺-doped Ba_{0,95}Sr_{0,05}Ti_{1-x}O_{3δ} above Curie temperature // *Ceramics International*, pp. 315 - 320, 2007.
8. L.Padilla-Campos, D.E.Diaz-Droguett, R.Lavin, S. Fuentes. Synthesis and structural analysis of Co-doped BaTiO₃ // *Journ.of.Molecular Structure* (2015).
9. J.F.Fernandez,P.Duran,C.Moure. Influence of the Doping Method on X7R Based-BaTiO₃ Capacitors// *Journal Ferroelectrics*. 1992, vol. 127, pp. 47 - 52.
10. Minjia Wang; Qilong Zhang; Xinhui Zhao; Hui Yang. Dielectric Properties and Microstructure of Y-Al-Ga-Si Co-Doped Barium Titanate Ceramics//*Key Engineering Materials*; Vol. 602 603, P. 700. – 2014.
11. Zhengbo Shen; Xiaohui Wang; Huiling Gong; Longtu Li. Structural and Dielectric properties of Rare Earth (Y, Ho) Doped Ba_{0.95} Ca_{0.05} Ti_{0.85} Zr_{0.15}O₃ Ceramics//*Key Engineering Materials*;2014, Vol. 602-603, P. 7281.
12. Jong-Seo Park, Yun-Hee Lee, Ki-Bok Kim, Yong-Il Kim. Structural study of Ca doped barium titanate// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – Vol. 284, P. 44–48. - 2012
13. Marco Deluca, Catalina A. Vasilescu, Adelina CInvestigation of the composition-dependent properties of BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramics prepared by the modified Pechini method// *Journal of the European Ceramic Society*. – vol. 32, pp. 3551 – 3566. – 2012.
14. X.G.Tang, K.-H Chew, H.L.W.Chan/ Diffuse phase transition and dielectric tenability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics. – 2004
15. Jing Zhi, Ang Chen, Yu Zhi, Paula M.Vilarinho. Incorporation of Yttrium in Barium Titanate Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999.
16. Гусева А.Н. Методы получения наноразмерных материалов// Курс лекций: Екатеринбург, 2007.
17. K. Albertsen, D. Hennings, O. Steigelmann. Donor-Acceptor Charge Complex Formation in Barium Titanate Ceramic // *Journal of Electroceramics* (1998) 2: 193. doi:10.1023/A:1009926916939.
18. Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate/ Taeyong Noh, Seungwon Kim, Chul Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 1995. - Vol. 16, No. 12. - P.1180 - 1184
19. В. М. Погибко, В. В. Приседский, И. Л. Сидак, Н.Г. Кисель. Механизм и кинетика синтеза нанодисперсных порошков перовскитов из оксалатных прекурсоров // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. - 2012. - Т. 10, Вып. 2. - С. 321-333. – 2010.
20. H.S. Potdar, S.B. Deshpande. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanate oxalate // *International Journal of Inorganic Materials*: 613–623, 2001.

21. Fu-Su Yen, Chen T. Chang, Yen-Hwei Chang. Characterization of Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate // *Journal of the American Ceramic Society*, 1990.
22. L M Arunachalam, D Chakravorty, E C Subbarao. Synthesis and properties of manganese-doped barium titanate // *Mater. Sci.* (1987) 9: 159. doi:10.1007/BF02744264.
23. Kang Heon Hur, Jai Joon Lee. Method for preparing barium titanate powder by oxalate synthesis // Pub.No.: US 2003/0133869.
24. Donald Keith Swanson. Method of making barium titanate // US7001585 B2,-2003.
25. Gijp Sven. Preparation of homogeneously-doped barium titanate // ISBN: 90-36511798, 1999.
26. Taeyong Noh, Seungwon Kim. Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate // *Korean Chem. Soc*, 1995.
27. P.Kumar. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 489 (2010), P. 59 - 63.
28. Chang-Hoon Kim, Kum-Jin Park, Yeo-Joo Yoon, Kang-Heon Hur. Role of Yttrium and Magnesium in the Formation of Core-shell Structure of BaTiO₃ Grains in MLCC // *Journal of the European Ceramic Society*.- 28(6): 1213-1219, 2008.
29. M.Aghayan, A. Khorsand Zak, M. Behdani, A. Manaf Hashim. Sol-gel combustion synthesis of Zr-doped BaTiO₃ nanopowders and ceramics: Dielectric and ferroelectric studies // *Ceramics International*, 2014.
30. Rouholah Ashiri R. Ashiri. Obtaining novel crystalline/amorphous core/shell structure in the barium titanate nanocrystals by an innovative one-step approach // *RSC Adv.*, 2015, DOI: 10.1039/C5RA05406K.

УДК 691.32

Дашкова Т.С., Глуховський В.В., Глуховський І.В.

Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», м. Київ

ВИТРАТА КЛІНКЕРНОЇ СКЛАДОВОЇ У ПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ З АКТИВНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ

Встановлено вплив активних мінеральних добавок на водопотребу цементного тіста. Розрахунковим методом визначено витрати цементу та клінкерної складової у складі цементу з активними мінеральними добавками в залежності від марки цементу та бетону на його основі.

Установлено влияние активных минеральных добавок на водопотребность цементного теста. Расчетным методом определен расход цемента и клинкерной составляющей в составе цемента с активными минеральными добавками в зависимости от марки цемента и бетона на его основе.

The influence of active mineral additives on the water demand of the cement paste. Calculation method to determine the costs of cement and clinker in the cement composition component with active mineral additives, depending on the type of cement and concrete based on it.

Вступ

Зниження енергоємності та матеріалоємності національного продукту є першочерговою задачею розвитку промислового комплексу України. У галузі будівельного виробництва ця задача може бути вирішена шляхом зменшення витрат основного мінерального в'язучого – портландцементу, загальна енергоємність якого дорівнює 7500 МДж на тону, та за рахунок залучення до складу портландцементу активних мінеральних добавок. Одним з основних напрямів скорочення енергоємності будівельного виробництва, який відповідає існуючим світовим тенденціям, є зменшення кількості клінкерної бази у складі будівельних виробів шляхом введення до цементів загальнобудівельного призначення активних мінеральних компонентів, що знайшло відображення у діючих в Україні нормативних документах [1].

Згідно з роботою [1], передбачається можливість використання ряду активних мінеральних добавок, які можна використовувати при виробництві цементу. Але в Україні з них в наявності є тільки золи-виносу і пуцолани природного походження (трепел, опока,

діатоміт). У твердіючому цементі вони здатні проявляти пуцоланову активність – зв'язувати вапно в низькоосновні гідросилікати при твердненні у нормальних умовах. Наряду з цим, оскільки дисперсність добавки співрозмірна з розмірами зерен цементу, водопотреба в'язучого зростає зі збільшенням кількості введеної добавки, що, відповідно до закону водоцементного відношення [2, 3, 4], впливає на кінцеву міцність композицій.

Метою досліджень було встановлення витрати клінкерної складової в залежності від легкоукладальності бетонних сумішей та марки бетону, що проектується, при використанні у якості в'язучого цементів з активними мінеральними добавками.

За результатами дослідження було визначено вплив активних мінеральних добавок на водопотребу цементного тіста та розрахунковими методами встановлено витрату цементу та витрату клінкерної складової в залежності від марки бетону за легкоукладальністю, активністю цементу та марки бетону, що проектується у порівнянні з цементом без добавок.

Для визначення впливу якісного та кількісного складу портландцементу на його реологічні характеристики були виготовлені композиції на основі цементу типу ПЦ-I з добавками золи-виносу Ладижінської ТЕС та трепелу Коноплянського родовища (Кіровоградської області), склади яких наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.
Склади композицій, що досліджувались

№ складу	Клінкер, мас. %	Вид добавки	Кількість добавки, мас. %	Тип цементу
1	100	-	0	ПЦ I
2	94	трепел	6	ПЦ II-П
3	80	трепел	20	ПЦ II-П
4	94	зола-виносу	6	ПЦ II-З
5	80	зола-виносу	20	ПЦ II-З
6	79	трепел +зола-виносу	21	ПЦЦ IV/A
7	65	трепел +зола-виносу	35	ПЦЦ IV/A
8	64	трепел +зола-виносу	36	ПЦЦ IV/Б
9	45	трепел +зола-виносу	55	ПЦЦ IV/Б

Результати дослідження залежності водопотреби цементу з активними мінеральними добавками, яка визначалася за В/Ц тіста нормальної густини, наведені на рис. 1.

При визначенні впливу виду та кількості активної мінеральної добавки на реологічні характеристики тіста нормальної густини (рис. 1) встановлено, що зі збільшенням кількості добавки у складі портландцементу з добавкою пуцолани (ПЦ II-П), водопотреба тіста нормальної густини збільшується, що супроводжується збільшенням В/Ц_{тнг} з 0,26 (при кількості добавки трепелу 6 мас. %) до 0,30 (при кількості добавки трепелу 20 мас. %). Аналогічно, при збільшенні кількості добавки у складі портландцементу з добавкою золи-виносу (ПЦ II-З), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшенням В/Ц_{тнг} з 0,26 (при кількості добавки золи-виносу 6 мас. %)

до 0,28 (при кількості добавки золи-виносу 20 мас. %).

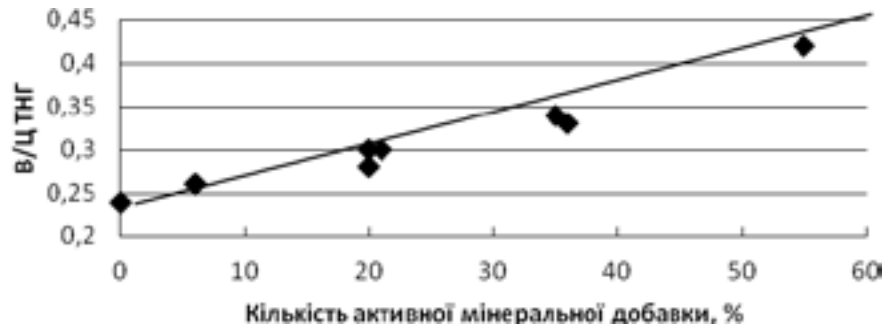


Рис.1 – Залежність В/Ц тіста нормальної густини від кількості активної мінеральної добавки у складі портландцементу.

При збільшенні кількості комбінованої добавки (трепелу та золи-виносу) у складі пуцоланового цементу (ПЦЦ IV/А), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшенням В/Ц_{тнг} з 0,30 (при кількості добавки 21 мас. %) до 0,34 (при кількості добавки 35 мас. %). Аналогічно, при збільшенні кількості комбінованої добавки (трепелу та золи-виносу) у складі пуцоланового цементу (ПЦЦ IV/Б), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшенням В/Ц_{тнг} з 0,33 (при кількості добавки 36 мас. %) до 0,42 (при кількості добавки 55 мас. %).

Узагальнюючи результати, що отримані при визначенні водопотреби цементного тіста, можливо зробити висновок, що введення до складу портландцементів загальнобудівельного призначення активних мінеральних добавок збільшує водопотреби цементу, що супроводжується підвищенням значення В/Ц_{тнг}.

Розрахунок витрати цементу та клінкерної складової у важкому бетоні виконувався відповідно до загальноприйнятої методики для бетонів рядових складів [2, 3, 4], що відповідає умові

$$R_{\sigma} \leq 2AR_{\eta}, \quad (1)$$

де R_{σ} – марка бетону, що проектується;

R_{η} – активність цементу;

A – коефіцієнт, який характеризує якість заповнювачів ($A = 0,6$).

У цьому випадку міцність бетону розраховується за формулою

$$R_{\sigma} = A R_{\eta} \left(\frac{C}{B} - 0,5 \right). \quad (2)$$

Значення водоцементного відношення визначається за формулою

$$\frac{B}{Ц} = \frac{AR_y}{(R_0 + 0,5AR_y)} \quad (3)$$

Розрахунок витрати клінкерної складової здійснювався з урахуванням табличного значення витрати води, необхідної для отримання бетонної суміші із заданою маркою за легкоукладальністю. Розрахунок здійснювався для цементу з нормальною водопотребою ($B/Ц_{\text{тнг}}=0,24$) та для випадків, коли водопотреба цементу збільшувалася за рахунок введення активної мінеральної добавки, що представлено у таблиці 2.

Таблиця 2.

Водоцементне відношення тіста нормальної густини для складів цементів з активною мінеральною добавкою.

№ складу	Тип цементу	Кількість добавки, мас. %	В/Ц тнг
1	ПЦ I	0	0,24
2	ПЦ II-П	6	0,26
3	ПЦ II-П	20	0,30
4	ПЦЦ IV/A	21	0,30
5	ПЦЦ IV/A	35	0,34
6	ПЦЦ IV/Б	36	0,33
7	ПЦЦ IV/Б	55	0,42

Розрахунок витрати клінкерної складової здійснювався за формулою

$$Ц = \frac{B}{B/Ц}, \quad (4)$$

де B – витрата води, що визначається водопотребою цементу за $B/Ц_{\text{тнг}}$;

$B/Ц$ – водоцементне відношення, що визначається за формулою (3).

Розрахунок витрати клінкерної складової для бетонів рядових складів виконувався для випадків, що наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Перелік марок бетонів, що проектується і використовуються залежно від марки цементу.

Марка цементу	Марка бетону, що проектується					
	600	500	400	300	200	100
500	600	500	400	300	200	100
400	500	400	300	200	100	-
300	400	300	200	100	-	-

Для усіх перелічених випадків були розраховані витрати цементу для важких бетонів з легкоукладальністю Ж4 та П4. На основі отриманих результатів було розраховано витрату клінкерної складової та значення показника економії клікера, який визначався як

різниця між витратою клінкеру у складі бетонів на основі цементу без добавок та аналогічним показником у складі бетонів, що проектувалися на основі цементів з активними мінеральними добавками.

Показник економії клінкерної складової (рис. 2) розраховувався як різниця між значенням витрати клінкерної складової у складі бетонів на основі цементу без добавок та значенням витрати клінкерної складової для відповідних складів бетонів на основі цементів з активною мінеральною добавкою. Від'ємне значення вказаного показника свідчить про те, що у складі бетонної суміші на основі цементу з добавкою витрата клінкерної складової перевищує аналогічний показник для складів бетону на основі цементу без добавки.

На основі наведених результатів видно, що максимальне значення економії клінкеру для жорстких сумішей (рис. 2а, 2б, 2в) характерно для складів бетону, що виготовлені з використанням цементу М500, який вміщує 55 мас. % активної мінеральної добавки. При цьому економія клінкеру при виготовленні бетону марки 600 складає 85 кг/м³ та поступово зменшується до значення 28 кг/м³ для бетонів марки 100.

Зі зменшенням кількості добавки у складі цементу до 35 мас. % економія клінкеру зменшується, а для цементу, що включає 20 мас. % добавки, витрата клінкеру для бетонів усіх складів дорівнює тому ж показнику, що й для бетонів, виготовлених на основі цементу без добавки. Тобто в цьому випадку економія клінкеру дорівнює нулю. У разі використання цементу з добавкою 6 мас. % витрата клінкеру незначно перевищує аналогічний показник для бетонів, що виготовлені з цементу без активної мінеральної добавки.

Для литих бетонних сумішей (рис. 2г, 2д, 2е) максимальне значення економії клінкеру також характерно для складів бетону, що виготовлені з використанням цементу М500, який вміщує 55 мас. % активної мінеральної добавки. При цьому економія клінкеру при виготовленні бетону марки 600 складає 125 кг/м³ та поступово зменшується до значення 42 кг/м³ для бетонів марки 100.

Із зменшенням кількості добавки у складі цементу до 35 мас.% економія клінкеру зменшується, а для цементу, що включає 20 мас.% добавки, витрата клінкеру для бетонів усіх складів дорівнює тому ж показнику, що й для бетонів, виготовлених на основі цементу без добавки. Тобто в цьому випадку економія клінкеру рівна нулю. У разі використання цементу з добавкою 6 мас.% витрата клінкеру незначно перевищує аналогічний показник для бетонів, що виготовлені з цементу без активної мінеральної добавки.

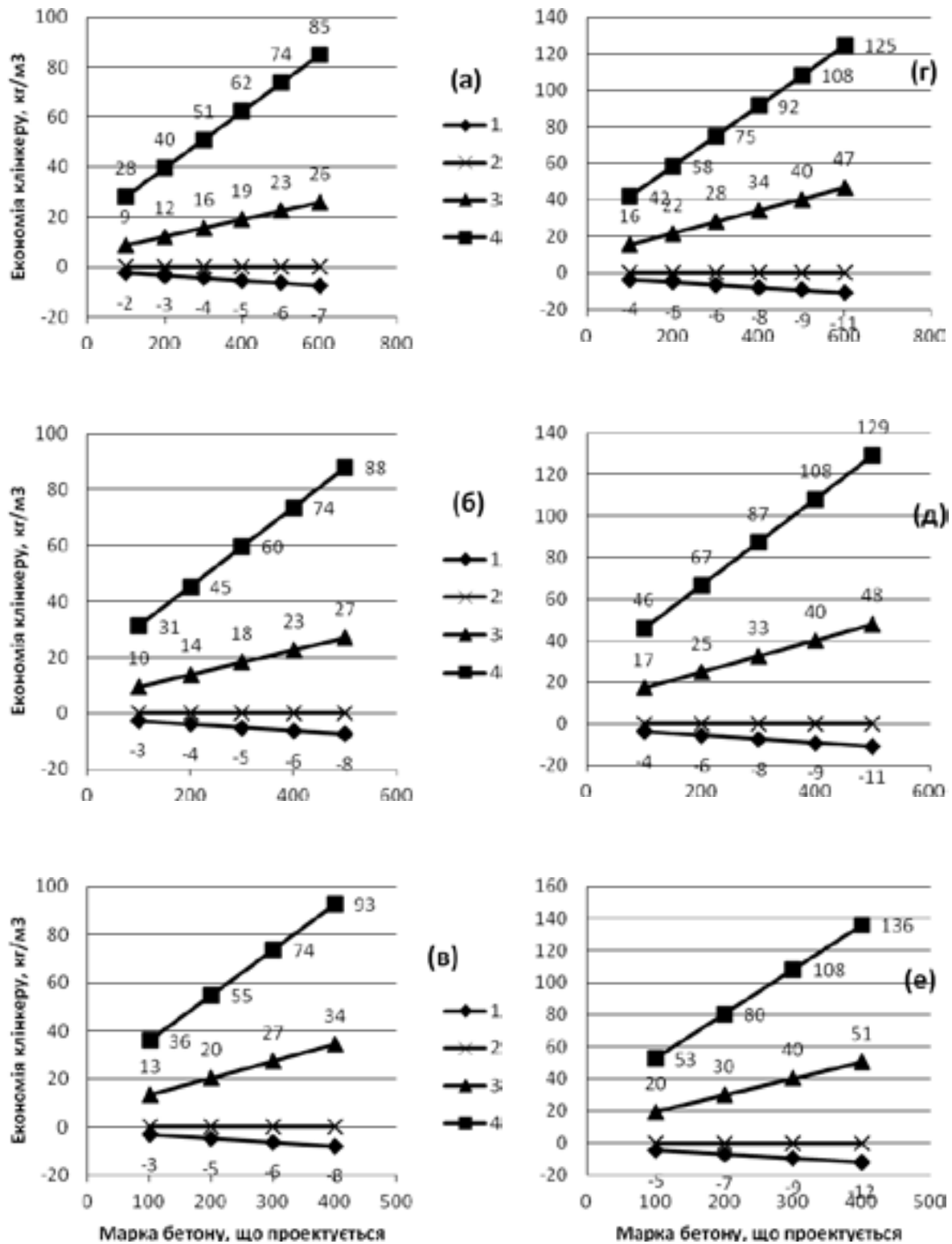


Рис. 2 – Економія клінкеру, залежно від марки бетону, що проектується, для жорстких бетонних сумішей (Ж4) при використанні цементу М500 (а), М400 (б), М300 (в) та для литих бетонних сумішей (П4) при використанні цементу М500 (г), М400 (д), М300 (е), залежно від кількості добавки: 6 мас. % (1), 20 мас. % (2), 35 мас. % (3) та 55 мас. % (4).

На рис. 3 показана залежність показника економії клінкеру для жорстких бетонних сумішей (рис. 3а) та для литих бетонних сумішей (рис. 3б) на основі цементу марок 500, 400 та 300, який включає 55 мас.% активної мінеральної добавки.

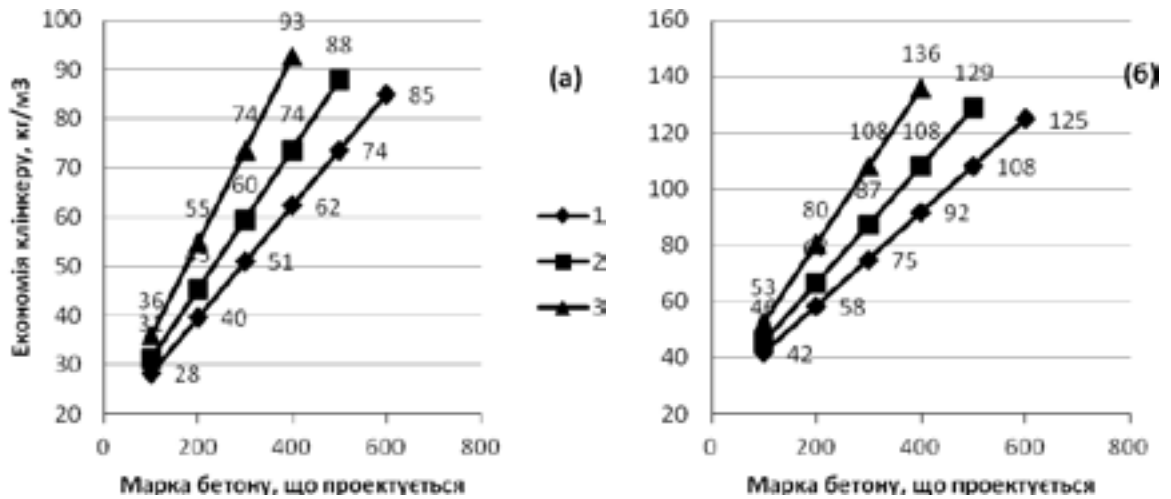


Рис. 3 – Значення показника економії клінкеру для жорсткої (а) та литої (б) бетонної суміші на основі цементу марок 500 (1), 400 (2) та 300 (3), який включає 55 мас. % активної мінеральної добавки.

Висновки

При використанні цементу з максимальною кількістю активної мінеральної добавки (55 мас. %) для жорстких бетонних сумішей максимальної економії клінкеру 93 кг/м³, вдається досягти при використанні цементу М300 у складі бетону марки 400. При використанні цементу М400 максимальне значення економії клінкеру складає 88 кг/м³ у складі бетонної суміші марки 500, а у разі використання аналогічного цементу марки 500 максимальна економія клінкеру 85 кг/м³, досягається при реалізації бетонної суміші марки 600.

При використанні цементу з максимальною кількістю активної мінеральної добавки (55 мас. %) для литих бетонних сумішей максимальної економії клінкеру 136 кг/м³, вдається досягти при використанні цементу М300 у складі бетонної суміші марки 400. У разі використання цементу марки 400 максимальне значення економії клінкеру 129 кг/м³, притаманне бетонній суміші марки 500, а у разі використання аналогічного цементу марки 500 максимальна економія клінкеру 125 кг/м³, досягається при реалізації бетонної суміші марки 600.

Отже, максимальна ефективність використання клінкеру для виробництва бетонних сумішей досягається у такій відповідності: при виробництві певної марки бетону з використанням цементу марки на сотню нижчої за марку відповідного бетону і максимальної кількості активної мінеральної добавки (55 мас. %). При цьому чим вища марка бетону, тим більше значення показника економії клінкеру.

У разі використання для виробництва бетону цементу з 6 мас. % активної мінеральної добавки витрата клінкеру перевищує аналогічний показник для бетонів, що виготовлені з цементу без активної мінеральної добавки, тобто спостерігається деяка перевитрата клінкеру. Витрата клінкерної складової при використанні цементу з 20 мас. % активної мінеральної добавки у бетонах різних марок така ж, як і при використанні бездодаткових цементів, тобто економія клінкеру відсутня.

Перелік посилань

1. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Изд. АСВ, 2003 – 500 с.
3. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини: Підручник / В.І. Гоц. – К.: КНУБА, 2003. – 472 с.
4. Дворкін Л.Й. Випробування бетонів і будівельних розчинів. Проектування їх складів. Навч. посібник / Л.Й. Дворкін, В.І. Гоц, О.Л. Дворкін – К.: Основа, 2014. – 304 с.

УДК 691.075.3/691.54+691.327.3

Пушкарьова К.К., Каверин К.О.

Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ КОНТАКТНОЇ ЗОНИ
«В'ЯЖУЧА РЕЧОВИНА – КЕРАМЗИТОВИЙ ГРАВІЙ» ТА ОЦІНКА ЇЇ ВПЛИВУ
НА КІНЕТИКУ НАРОЩУВАННЯ МІЦНОСТІ ЛЕГКИХ БЕТОНІВ**

У статті наведені результати дослідження контактної зони легкого керамзитобетону на основі портландцементу, модифікованого комплексною органо-кремнеземистою добавкою, та встановлено, що використання такої добавки сприяє збільшенню мікротвердості контактної зони «в'язуча речовина – заповнювач», що позитивно відбивається на швидкості нарощування міцності легких бетонів у часі.

В статье приведены результаты исследования контактной зоны легкого керамзитобетона на основе портландцемента, модифицированного комплексной органо-кремнеземистой добавкой, и установлено, что использование такой добавки способствует увеличению микротвердости контактной зоны «вяжущее вещество - заполнитель», что положительно отражается на скорости наращивания прочности легких бетонов во времени.

The article has the research results of contact zone for lightweight concrete based on portland cement modified by a complex of organic-silica additives and was found that the use of such additives increases the microhardness contact zone "binder – aggregate" that positively affects the speed increasing strength of lightweight concrete in time.

Вступ

Багаторічний досвід використання високоміцних легких бетонів, враховуючи їх фізико-механічні та структурні особливості, дає підстави вважати такі матеріали найбільш перспективними для будівництва, оскільки головною перевагою їх є зниження маси бетону на 15-35%, порівняно з важкими бетонами на гранітному щебені, при збереженні або збільшенні міцності при стиску. Вирішальний вплив на властивості легкого бетону має не тільки його склад, але й особливості формування контактної зони «в'язуча речовина – заповнювач». Тому в розвитку технології високоміцного легкого бетону актуальним є зниження витрати цементу і отримання однорідної структури матеріалу за

рахунок модифікації в'язучої речовини та раціонально підбраного гранулометричного складу заповнювачів [1].

Основними передумовами синтезу міцності і довговічності високоміцних легких бетонів є більш повне використання потенційних можливостей портландцементу. В останні роки це зазвичай досягається застосуванням різних модифікуючих добавок, які сприяють отриманню високоякісної структури на нано- та мікрорівні [1, 2, 9 - 14].

Мета роботи

Метою роботи є дослідження контактної зони «в'язуча речовина – керамзитовий гравій» в структурі легких бетонів, отриманих на основі портландцементу, модифікованого комплексною органо-кремнеземистою добавкою.

Методи дослідження

У дослідженнях використовували портландцемент ПЦ І-500Р, модифікований комплексною добавкою на основі полікарбоксилату (SikaPlast 555W) та кремнеземистого компонента на основі тонкомолотого трепелу Коноплянського родовища ($S_{пит}=21300$ см²/г). Як дрібний заповнювач використано пісок дніпровський річковий кварцовий з модулем крупності $M_k = 1,28$. В якості крупного заповнювача застосовано керамзитовий гравій ТОВ «Хмельницький завод керамзитового гравію» з насипною густиною 600 кг/м³ (М600); марка за міцністю П125 (міцність при стискуванні у циліндрі 3,03 МПа).

Підбір складу бетону виконували розрахунково-експериментальним способом з урахуванням загально прийнятої методики отримання бетонів [3 - 4].

Фізико-механічні характеристики одержаних керамзитобетонів вивчені із залученням традиційних методик за діючими нормативними документами [5 - 7].

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури отриманого штучного каменю були проведені на мікроскопі РЕММА-102 та портативному мікроскопі Dino-Lite AM4113TS.

Мікротвердість контактної зони «в'язуча речовина – заповнювач» визначали із застосуванням мікротвердоміра ПМТ-3 (рис.1, а). За цим методом твердість вимірювали шляхом вдавнення у зразок алмазного індентора під дією статичного навантаження P протягом часу витримки τ (рис.1, б). Число твердості визначали діленням прикладеного навантаження на умовну площу бокової поверхні отриманого відбитка. Даний спосіб випробування називається методом відновленого відбитку, коли розміри відбитку визначаються після зняття навантаження [8].

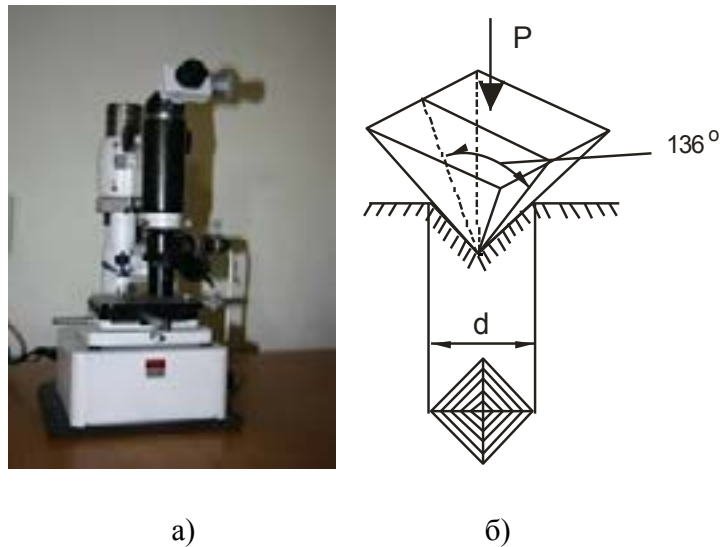


Рис. 1 – Прилад ПМТ-3(а) та схема випробування мікротвердості (б) методом відновленого відбитку

Результати досліджень та їх обговорення

Підбір складу досліджувальних бетонів виконано враховуючи результати попередніх досліджень щодо модифікації портландцементної матриці органо-кремнеземистими добавками [9 - 14].

Для дослідження були використані легкі бетони, склади яких наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Зміна міцності при стиску зразків керамзитобетону у часі

№ складу	Склад керамзитобетонної суміші, кг/м ³					Міцність бетону при стисненні, МПа, після твердіння, діб					Середня густина бетону, кг/м ³
	Портландцемент ПЦ І-500Р, кг	Пісок кварцовий (Мк=1,21), кг	Керамзитовий гравій (М600) фракції 5-10, кг	Тонкомелений трепел, кг	Суперпластифікатор SikaPlast 555W (1,5%), кг	3	7	28	180	365	
№1	330	940	410	-	-	21,6	23,3	27,6	32,8	33,6	1853
№2	330	940	410	-	4,95	22,7	26,1	34,9	35,8	37,4	1858
№3	300	940	410	33	4,5	29,8	34,1	38,2	40,5	44,2	1859

Ефективність дії органо-кремнеземистої добавки досліджували з використанням цементних композицій різної складності структури, тобто випробування проводили з використанням цементного каменю, цементно-піщаного розчину та керамзитобетону.

Результати досліджень наведені в таблиці 2.

Так введення комплексної добавки на основі полікарбоксилатного суперпластифікатора SikaPlast 555W в кількості 1,5% та меленого трепелу в кількості 10% до складу в'язучих речовин забезпечує більш рівномірний набір міцності при стиску керамзитобетонів як на ранніх термінах твердіння, так і у більш пізніх. При переході від цементного каменю до бетону, при поступовому ускладненні структури, має місце зниження швидкості набору міцності у часі: для цементного каменю підвищення міцності на 28 та 365 добу становить 80 та 53% відповідно; для будівельного розчину — 54 та 59%; для бетону — 38,4 та 31,5% порівняно з міцністю контрольного складу. Це пояснюється збільшенням неоднорідності структури та зміною співвідношення «в'язуча речовина – заповнювач».

Порівняння отриманих даних кінетики набору міцності штучного каменю з різним ступенем складності структури (тіста, розчину та бетону) дозволяє зафіксувати значний вплив взаємодії як дрібного, так і крупного заповнювача з цементним тістом.

Таблиця 2.

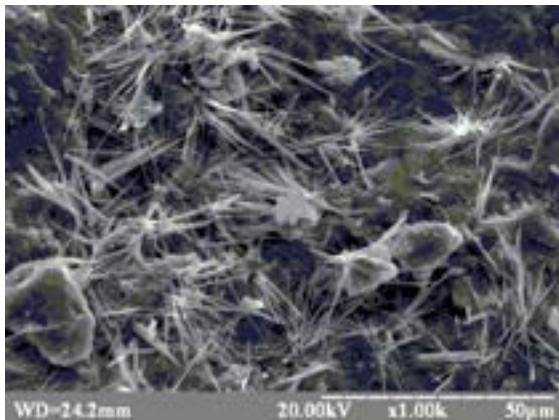
Кінетика зміни міцності при стиску цементного тіста, цементно-піщаного розчину та керамзитобетону на основі портландцементу, модифікованого комплексною органо-кремнеземистою добавкою

Вид штучного каменю	Наявність добавок у складі цементних композицій	Міцність при стиску, МПа, штучного каменю, після твердіння, діб	
		28	365
штучний камінь	без добавок	56,1	79,5
	з комплексною органо-кремнеземистою добавкою	101,1	121,9
цементно-піщаний розчин	без добавок	52,1	59,3
	з комплексною органо-кремнеземистою добавкою	80,4	94,7
керамзитобетон	без добавок	27,6	33,6
	з комплексною органо-кремнеземистою добавкою	38,2	44,2

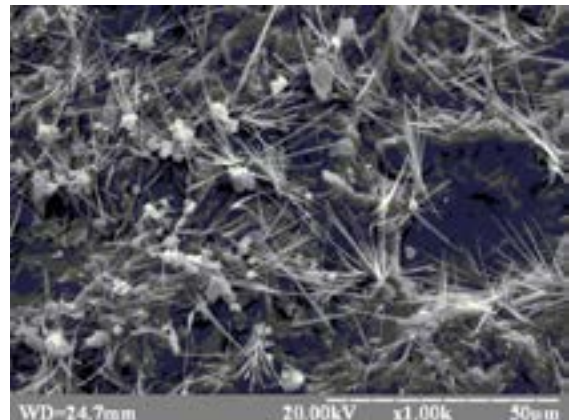
Модифікація портландцементних в'язучих систем комплексною органо-кремнеземистою добавкою, що містить полікарбоксилатний суперпластифікатор SikaPlast 555W (1,5%) та мелений трепел Коноплянського родовища (10%), сприяє більш інтенсивному формуванню гідратних новоутворень, представлених переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію, плазолітом та гідрогранатами (рис.2), які сприяють мікроармуванню цементного каменю, зміцнюючи при цьому його структуру та

покращуючи зчеплення із заповнювачем, що є однією з передумов отримання довговічного легкого бетону з підвищеними експлуатаційними характеристиками [11, 12].

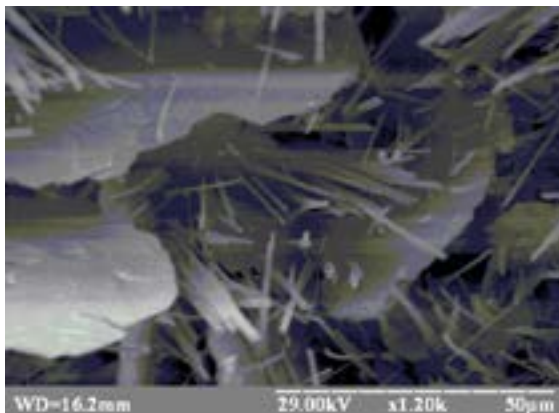
а)



б)



в)



г)

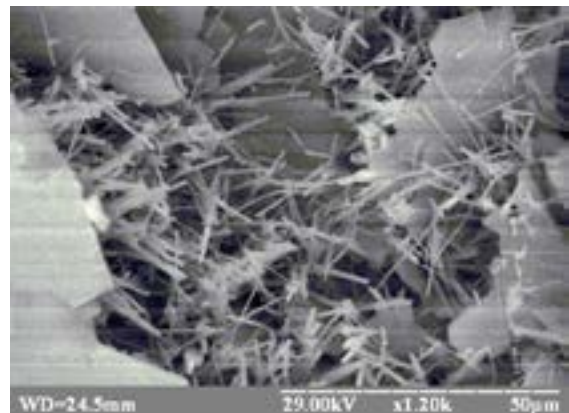


Рис. 2 – Фотографії (x1200) мікроструктури цементного каменю, модифікованого комплексною органо-кремнеземистою добавкою, що містить полікарбоксилатний суперпластифікатор SikaPlast 555W і мелений трепел Коноплянського родовища після 28 (а, б) та 365 (в, г) діб твердіння.

Для більш детального вивчення впливу добавки на формування міцності штучного каменю різного ступеня складності структури було вивчено контактну зону “в’язуча композиція – заповнювач” на зразках бетону після 1 року твердіння, який отримано на основі бездобавочних портландцементних в’язучих систем та систем, модифікованих комплексною органо-кремнеземистою добавкою. Дослідження проводили за допомогою електронно-мікроскопічного аналізу, результати представлені на рис. 3 - 4.

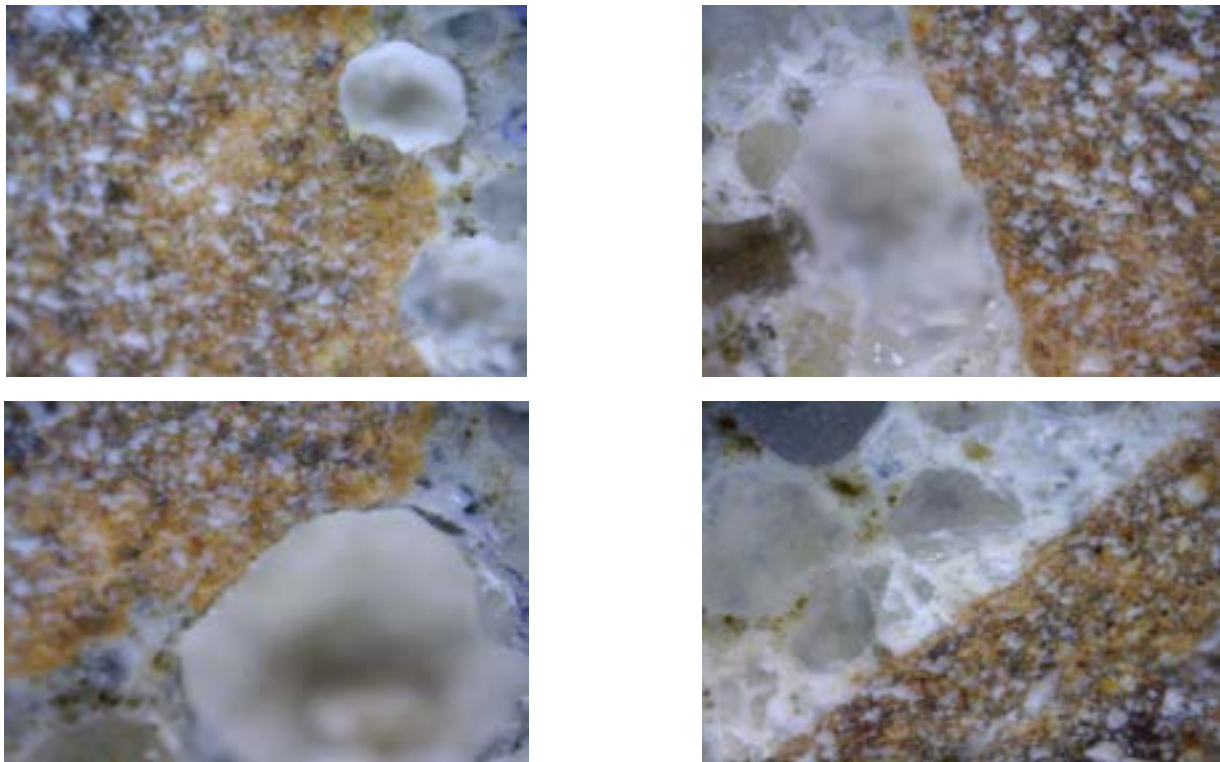


Рис. 3 – Фотографії (x500) макроструктури контактної зони “в’яжуча речовина - заповнювач” керамзитобетонів на основі портландцементу (контрольний склад)

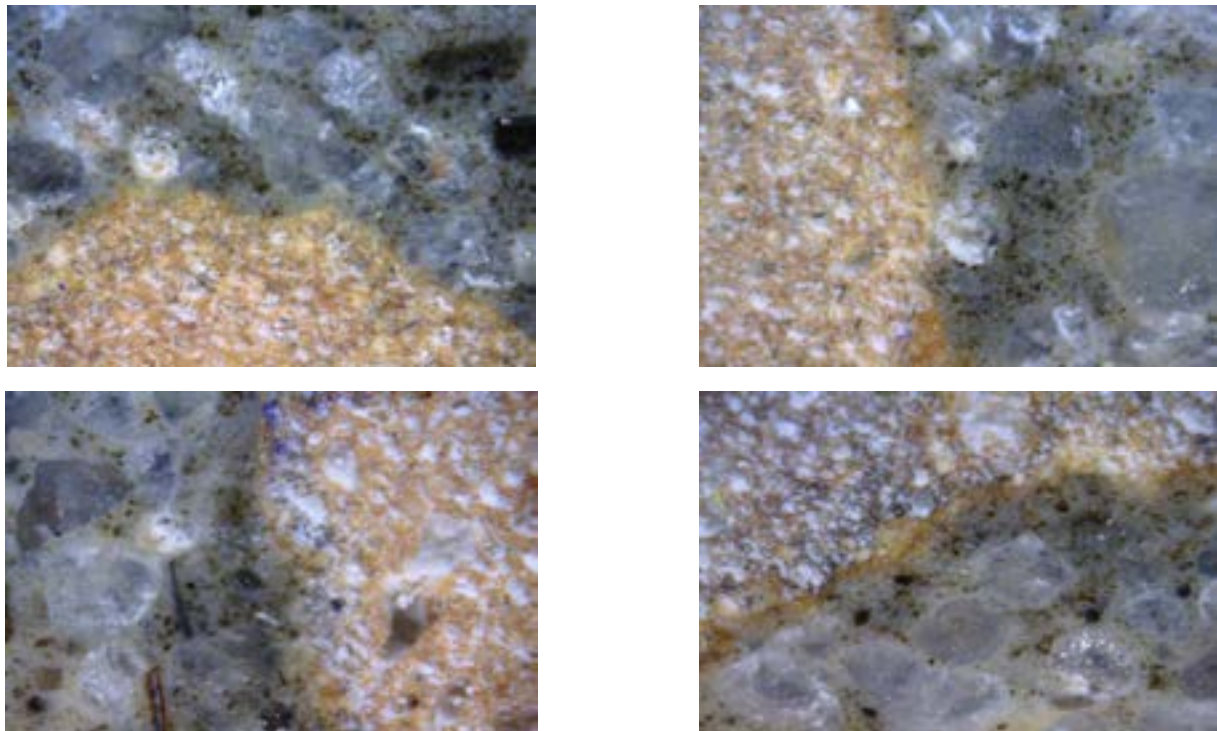


Рис. 4 - Фотографії (x500) макроструктури контактної зони “в’яжуча речовина - заповнювач” керамзитобетонів на основі портландцементу, модифікованого комплексною органо-кремнеземистою добавкою

Встановлено, що в структурі керамзитобетону на основі портландцементу, що не містить комплексної органо-кремнеземистої добавки, можна спостерігати чітку лінію контакту на границі «в'язуча речовина – заповнювач» (рис. 3). Введення комплексної добавки призводить до стирання цієї лінії контакту та сприяє більш інтенсивному зрощуванню зерен заповнювача з цементним каменем, що обумовлює зниження кількості макропор на межі «в'язуча речовина – заповнювач» (рис. 4), порівняно з бездобавочним складом.

Наявність у структурі керамзитового гравію ізольованих закритих та відкритих пор сприяє проникненню (за рахунок ефекту самовакуумування) портландцементного тіста в структуру керамзиту, внаслідок чого відбувається взаємодія між алюмосилікатною складовою керамзиту та продуктами гідратації портландцементу, що сприяє формуванню більш міцної контактної зони. При цьому, вірогідно, в складі новоутворень, крім низькоосновних гідросилікатів кальцію, будуть присутні також гідроалюмосилікати, наприклад гідрогеленіт.

Ефективність модифікації портландцементних композицій комплексною органо-кремнеземистою добавкою визначається характером зміни мікротвердості контактної зони: «в'язуча речовина - заповнювач», результати визначення якої наведено на рис. 5.

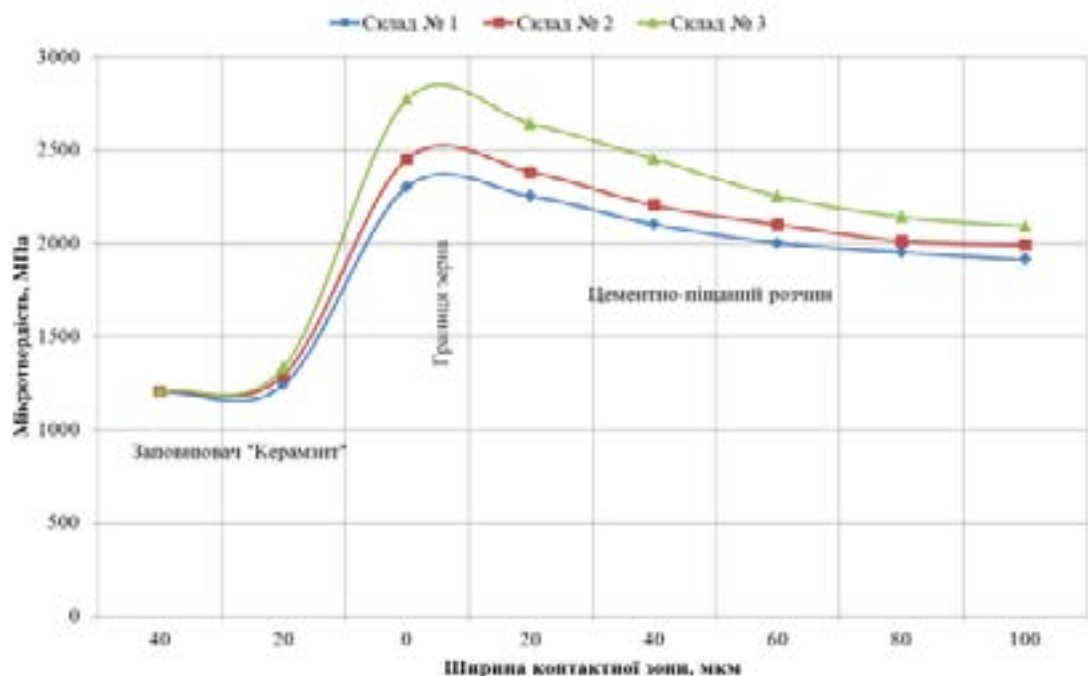


Рис. 5 – Зміна мікротвердості контактної зони «в'язуча речовина – заповнювач» для керамзитобетонів: № 1 – контрольний склад; № 2 – модифікований суперпластифікатором SikaPlast 555W; № 3 – модифікований комплексною органо-кремнеземистою добавкою на основі суперпластифікатора SikaPlast 555W та меленого трепелу Коноплянського родовища

Аналіз отриманих даних свідчить, що мікротвердість дослідженого зразка керамзитобетону на основі немодифікованого портландцементу на ділянці шириною 20мкм від умовної границі зерна заповнювача плавно збільшується від 1300 МПа (заповнювач) до 2100...2300 МПа (цементний камінь), що на 20% більше мікротвердості каменя розчинної частини бетону (рис. 5, склад №1).

Модифікація керамзитобетону добавкою суперпластифікатора SikaPlast 555W (рис. 5, склад №2) збільшує мікротвердість на границі із заповнювачем до 2450 МПа, що на 24% більше мікротвердості аналогічної зони контрольного складу.

При введенні комплексної органо-кремнеземистої добавки до складу керамзитобетону (рис. 5, склад № 3) значення мікротвердості на умовній границі зерна заповнювача досягає 2770 МПа, що на 32% більше мікротвердості цементного каменю на умовній границі зерна та на 19% більше мікротвердості цементно-піщаного розчину в міжзерновому просторі порівняно з контрольним складом. Міцність при стиску такого модифікованого керамзитобетону зростає на 25...30%, порівняно з бездобавочним складом керамзитобетону.

Таким чином, проведеними дослідженнями вивчено особливості формування мікро-, мезо- і макроструктури керамзитобетону при модифікації комплексною органо-мінеральною добавкою, що забезпечує створення високоміцних легких керамзитобетонів з покращеними експлуатаційними властивостями.

Висновки

Досліджена кінетика нарощування міцності цементного каменю, цементно-піщаного розчину, керамзитобетону та показано, що підвищення міцності пов'язано як з формуванням низькоосновних гідросилікатів, так і зі збільшенням міцності контактної зони, що забезпечується щільним зчепленням та зрощуванням заповнювача з в'язучою речовиною за рахунок проникнення її в поровий простір зерна заповнювача, внаслідок чого збільшується спільна ширина контактної зони, а мікротвердість досягає значень 2770 МПа, які на 32% перевищують аналогічні показники для контрольного складу бетону.

Перелік посилань

1. Баженов Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] / Ю.М., Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: АСВ, 2006. – 380 с.
2. Ризван С. А. Роль минеральных добавок в высококачественных цементных системах [Текст] /С.А. Ризван, Т.А. Байер // Бетон и железобетон - пути развития: Научные труды II Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону. - М.: Дипак, 205. - Т.3. - С. 727 - 732.

3. ДСТУ Б В.2.7-215:2009. Будівельні матеріали. Бетони. Правила підбору складу [Текст]. – Чинний від 2009-12-22. – Київ: Укрархбудінформ, 2010. – 14 с. – (Державний стандарт України).
4. Дворкін Л.Й. Випробування бетонів і будівельних розчинів. Проектування їх складів [Текст]: навчальний посібник / Дворкін Л.Й., Гоц В.І, Дворкін О.Л. — К.: Основа, 2014. – 304 с.
5. ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ). Будівельні матеріали. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови [Текст]. – Чинний від 2010-04-01. – Київ: Мінрегіонбуд України, 2010. – 109 с. – Державний стандарт України.
6. ДСТУ Б В.2.7-214:2009. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками [Текст]. – Чинний від 2009-12-22. – Київ: ДП «Укрархбудінформ», 2010. – 36 с. – Державний стандарт України.
7. Лещинский М.Ю. Испытания бетона [Текст] / Лещинский М.Ю. —М.: Стройиздат, 1980. - 360 с.
8. Колмаков А.Г. Методы измерения твердости [Текст]: справочное издание / Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Бамеров М.Б. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 128 с.
9. Пушкарьова, К. К. Дослідження впливу органо-кремнеземистих добавок на міцність цементних композицій [Текст] / К. К. Пушкарьова, К. О. Каверин // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2014. – № 57. – С. 371–379.
10. Пушкарьова К.К. Дослідження сумісності дії складових органо-кремнеземистої добавки та їх вплив на процеси структуроутворення цементного каменю / Пушкарьова К.К., Каверин К.О. // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». Випуск 31 – 2015. Рівне – С. 322 - 329.
11. Pushkarova, K. K. Research of high-strength cement compositions modified by complex organic-silica additives [Text] / K. K. Pushkarova, K. O. Kaverin, D. O. Kalantaevsky // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2015. - Vol. 5, Issue 5 (77). - P. 42-51. doi: 10.15587/1729-4061.2015.51836
12. Пушкарьова К.К. Особливості модифікації цементної матриці для отримання високоміцних легких керамзитобетонів / Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Каверин К.О. // Зб. наук. праць «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка», № 52. – 2014. – С. 43 - 48.
13. Каверин К.О. Високоміцні легкі керамзитобетони, модифіковані полікарбосилатними суперпластифікаторами / Каверин К.О. // Зб. наук. праць «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка» № 56 (ISSN 2413-7693) – 2015. Київ – С. 47 - 54.
14. Пушкарьова К.К. Використання високоміцних керамзитобетонів в каркасно-монолітному будівництві / Пушкарьова К.К., Каверин К.О. // Збірник наукових праць

«Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди» Випуск 33 (ISBN 966-7447-21-9) – 2016. Рівне – С. 75 - 83.

УДК: 666.96.12

Мурзак М.С.¹, Собченко В.В.², Степанюк А.Р.¹

¹ - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

² - Інститут газу Національної академії наук України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОСИЛІКАТНОГО МАТЕРІАЛУ

Проведено дослідження реологічних властивостей гідросилікату на капілярному віскозиметрі типу ПТР-3. Наведено результати дослідження реологічних властивостей гідросилікату при температурі їх плавлення, що є необхідною умовою для проведення процесу спучування при одержанні штучних пористих заповнювачів.

Проведено исследование реологических свойств гидросиликата на капиллярном вискозиметре типа ПТР-3. Приведены результаты исследования реологических свойств гидросиликата при температуре их плавления, что является необходимым условием для проведения процесса вспучивания при получении искусственных пористых заполнителей.

Investigation of the rheological properties of hydrosilicate on a capillary viscosimeter of the IFM-3 type was conducted. The results of the investigating rheological properties of hydrosilicate during their melting of temperature, which is a necessary condition for carrying the arching of process during of the production of artificial porous aggregates are shown.

Умовні позначення

ПТР – показник текучості розплавів термопластів

Q – об'ємна продуктивність

T_{III} – температура матеріалу

P_L – тиск на вимірювальному циліндрі

τ_R – напруга зсуву

$\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву

Нижні індекси:

III – шар матеріалу

L – довжина капіляра

Водорозчинні силікати лужних металів відносяться до неорганічних полімерів, які широко використовуються у будівельній індустрії. Їх отримання не пов'язане з використанням дефіцитної сировини, вони не токсичні та не горючі. В Україні у багатьох регіонах існують родовища порід, що містять аморфний кремнезем, який взаємодіє з лугами і є гарантією мінімальних енергетичних затрат при одержанні низьководневих силікатів. Розповсюдженість природних покладів кремнеземистих порід, дешева та екологічно чиста сировина є вагомим аргументом для подальших досліджень, розробки і впровадження нових технологій виробництва теплоізоляційних пористих матеріалів на основі гідросилікатів [1].

Лужно-силікатні сировинні суміші у поєднанні з високоефективними наповнювачами дозволяють створювати пористі теплоізоляційні матеріали, що мають унікальні властивості: тверду пористу структуру, задані геометричні розміри і форми, низький коефіцієнт теплопровідності, негорючість, високу технологічність, екологічність при порівняно низькій собівартості.

Виробництво більшості пористих теплоізоляційних будівельних матеріалів пов'язано з великими витратами теплової та електричної енергії, що призводить до подорожчання продукції. Виробництво матеріалу на базі гідросилікатів натрію, що готуються з порід, що вміщують аморфний кремнезем, є енерго- та ресурсозберігаючим. Дослідження в області отримання таких матеріалів спрямовані на покращення їх теплофізичних і конструктивних властивостей.

Для теплоізоляційних матеріалів, залежно від внутрішньої геометричної будови та температури застосування, існують оптимальні значення пористості і питомої кількості пор, при яких досягається найбільший ефект зниження інтенсивності передачі теплоти. В свою чергу, структура одержаного матеріалу функціонально пов'язана з методами спучення та технологічними режимами.

Встановлено [2], що при нагріванні рідке скло втрачає вологу, збільшує свою в'язкість і твердне при вмісті води 30-35%. Ефект твердіння рідкого скла при пониженні вмісту води пов'язаний з проявом коагуляції. Нагрівання при температурі понад 100°C супроводжується переходом рідкого скла в піропластичний стан, яке забезпечує формування еластичних плівкових структур, напівпроникних для парів води, що ускладнюють їх швидку фільтрацію. В результаті випаровування води піропластична маса рідкого скла спучується. Цей процес протікає як при температурі 200-300°C, коли сировинна суміш втрачає більшу частину води, так і при більш високій, коли із суміші видаляється кристалізаційна і конституційна вода. У цих умовах плівкова структура переходить в стадію затвердіння.

Основною необхідною характеристикою при процесі спучування і утворенні пористих сферичних гранул із безформних частинок є в'язкість поверхні матеріалу при температурі плавлення. При попередній підсушці безформних частинок гідросилікатного матеріалу теплоносієм з температурою 100-120°C спостерігається активне газоутворення, якому сприяє наявність гідратної води. При цьому в'язкість матеріалу підвищується, врівноважуючи тиск газу в частинках. Інтенсивність процесу газоутворення регулюється температурою і часом дії теплоносія. У результаті, внутрішні поверхні газових осередків стабілізуються поверхневими силами і тиском усередині пори, а зовнішні поверхні частинок — покриваються суцільною плівкою.

Час температурної дії визначає як структурні характеристики (пористість і розмір пор), так і міцнісні властивості матеріалу і його термостійкість. Зі збільшенням тривалості та інтенсивності температурної дії погіршуються міцнісні характеристики матеріалу, збільшується пористість, але в той же час зменшується теплопровідність.

Низьководневі силікати натрію, які являть собою крихку і легко подрібнювальну масу, плавляться навіть при адсорбції вологи повітря. Адже гелі SiO_2 володіють пористою будовою, і при переході золю в гель захоплюється значна кількість рідкої фази. Лише при зневодненні гелів SiO_2 спостерігається поступове видалення рідкої фази [3]. Слід розрізнити два етапи розм'якшення: умовне та фактичне плавлення. Перший етап в'язкої плинності (умовне плавлення) обумовлений адсорбцією вологи повітря. Другий етап пов'язаний з наявністю в системі хімічно зв'язаної вологи, що забезпечує реальне плавлення матеріалу при температурі більше 100°C. Часткове розм'якшення матеріалу спостерігається при його зменшенні в об'ємі за рахунок плавлення кристалогідрату. У цілому, в'язкий стан спостерігається до температури 220-240°C.

Спостерігалось два ендоефекти при диференційно-термічному аналізі матеріалу, які пояснюються втратою адсорбованої води та кристалогідратної [3]. При цьому процес втрати хімічно зв'язаної води завершується при температурах, які фіксувались як граничні в'язкоплинного стану матеріалу. Таким чином здійснюється неодмінна умова проведення процесу спучування.

Дослідження проводились на капілярному віскозиметрі типу ПТР-3 в НТУУ "КПІ ім. І. Сікорського" на кафедрі МАХНВ, ІХФ [4]. Визначення в'язкості гідросилікатного матеріалу проводилось при температурі 105°C, що є температурою, близькою до температури плавлення гідросилікатних матеріалів.

1. Технічна характеристика приладу ПТР-3

Розміри робочого комплексу деталей: діаметр каналу $9,54 \pm 0,016$ мм; діаметр поршня $9,48 \pm 0,010$ мм; сопло 1, 2 – внутрішній діаметр $d_{1,2} = 3,0 \pm 0,005$ мм; довжина

$L_{1,2}=8,0\pm 0,025$ мм;

2. Набір вантажів: 0,96; 1,62; 3,8; 5,0 і 6,5 кг, а також поршень з тримачем масою 1,2 кг.

3. Межі регулювання робочої температури $100\dots 300^{\circ}\text{C}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Принцип дії приладу базується на вимірюванні об'ємної продуктивності розплаву крізь каліброване сопло за різних фіксованих значень тиску та температури. Прилад складається з двох блоків: вимірювального пристрою та автоматичного регулятора температури.

Схема приладу для вимірювання в'язкості зображена на рис. 1.

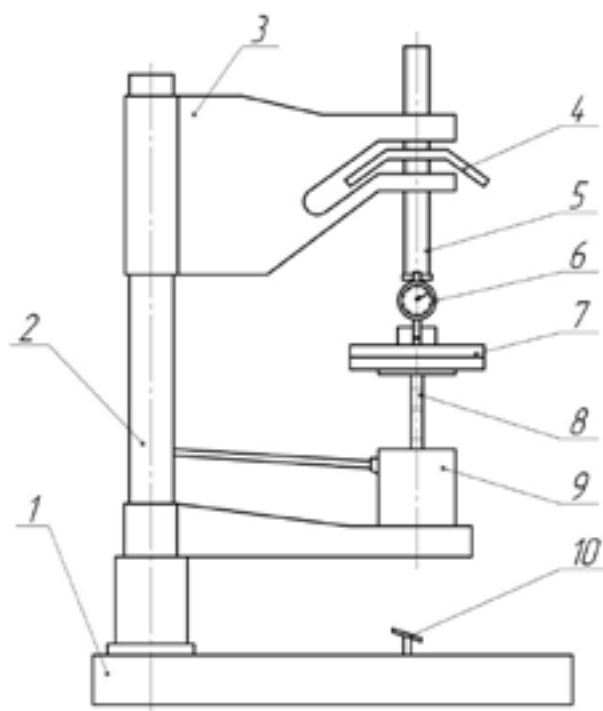


Рис. 1 — Схема приладу для вимірювання в'язкості:

1 – опорна плита; 2 – стійка; 3 – кронштейн; 4 – штурвал; 5 – гвинт; 6 – індикатор годинникового типу; 7 – вантаж; 8 – поршень з тримачем; 9 – вимірювальна головка; 10 – дзеркало.

Вимірювальний пристрій призначений для нагрівання і видавлювання матеріалу та для проведення замірів продуктивності. На опорній плиті 1 кріпиться колона 2, у верхній частині якої закріплено кронштейн 3, а в нижній – вимірювальна головка 9. На вільному кінці кронштейна 3 змонтовано видавлювальний пристрій, який складається з гвинта 5 і штурвала 4. При обертанні штурвала гвинт рухається поступально. Видавлювання матеріалу забезпечується поршнем з тримачем вантажів 8, на якому розташовують

вантажі 7 необхідної маси. Продуктивність матеріалу, що видавлюється крізь сопло, вимірюється переміщенням поршня індикатором годинникового типу б, а час видавлювання – секундоміром. У вимірювальний комплект також входять мідні поршні для трамбування матеріалу та очищення каналу, ртутний скляний термометр, рівень для установки приладу у вертикальне положення. Температура в каналі регулюється автоматичним регулятором, змонтованим в окремому корпусі.

В результаті отримали такі показники. У таблиці 1 наведено результати обробки результатів вимірів.

Таблиця 1.

Дані обробки результатів вимірів

п/п	Кількість сопел, n	Маса вантажів, m , кг	$T_{ш}$, °C	$P_L \cdot 10^{-4}$, Па	τ_R , Па	$\dot{\gamma}$, c^{-1}
1	1	1,185	105	16	15000	0,377
		2,145		28	26250	0,755
		3,105		36	33750	1,13
2	2	4,725	105	40	37500	1,51
		5,675		45	42187	1,886
		6,345		50	56250	2,263

На основі експериментальних досліджень отримано залежність

$$\tau_R = F(\dot{\gamma}). \quad (1)$$

Тиск у вимірювальному циліндрі розраховувався за формулою

$$P = \frac{Mg}{F}, \quad (2)$$

де M - маса вантажів, кг,

$g = 9,81 \frac{M}{c^2}$ - прискорення вільного падіння,

F - площа поршня, M^2 .

Об'ємна продуктивність розплаву,

$$Q = \frac{F \cdot h}{\tau}, \quad (3)$$

де h - висота опускання поршня, мм.

Після обробки результатів експериментальних даних було отримано рівняння залежності

$$y = 0,7962x + 10,345, \quad (4)$$

тобто

$$\tau = 10,345 \cdot \dot{\gamma}^{0,7962}. \quad (5)$$

Середньоквадратичне відхилення результатів апроксимації складає

$$R^2 = 0,982. \quad (6)$$

Висновки

На основі проведених експериментальних досліджень реологічних властивостей гідросилікатів отримана ступенева залежність напруження від швидкості зсуву.

Перелік посилань

1. Мурзак М.С. Перспективні шляхи створення високоякісних штучних пористих заповнювачів / М.С. Мурзак, В.В. Собченко // Збірник статей «Удосконалення процесів та обладнання харчових та хімічних виробництв». – 2016. - С. 234 - 236.
2. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смеси с жидким стеклом. – Харьков: Высшая школа, 1975. – 139 с.
3. Хвастухин Ю.И. Кремнезит — новый энерго- и ресурсосберегающий строительный материал / Ю.И. Хвастухин, И.А. Эйне // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 5. – С. 13 - 18.
4. Швед М.П., Степанюк А.Р. Дослідження реологічних властивостей розплавів полімерів. Метод. вказівки. – Киев: НТУУ “КПІ”, 1997. – 16 с.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Требования к оформлению статей в международном научно-производственном журнале

«Керамика: наука и жизнь»

Тематическая направленность журнала:

состояние и проблемы современной науки и производства в области разработки, изготовления и внедрения энергосберегающих инновационных технологий при производстве керамических изделий

Все материалы статей, для последующей работы с ними, должны подаваться в редакцию обязательно в печатном и электронном идентичных видах.

Статьи, публикуемые в специализированном журнале, должны содержать следующие элементы на украинском, русском и английском языках:

- Универсальная десятичная классификация (УДК)
- Автор(ы): Фамилия И.О.
- Полные официальные названия организации(й), город(а), стран(ы), которые представляют автор(ы).
- Название статьи (без использования аббревиатур)
- Резюме
- Текст статьи, в котором следует придерживаться примерной структуры:

○ Введение

(постановка проблемы в общем виде, ее связь с важными научными или практическими заданиями, анализ последних исследований и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которых базируется автор)

○ Цель работы

(постановка задачи, выделение не решенных ранее частей общей проблемы, которой посвящается данная статья)

○ Материалы та методы

○ Результаты та их обсуждение

(основной материал исследований с полным обоснованием полученных научных результатов)

○ Итоги (или выводы)

○ Перспективы дальнейших исследований

○ Перечень ссылок (литературные источники)

Размер рукописи не должен превышать 20 страниц материалов формата А4 (210x297 мм). В это входят: основной текст, формулы, таблицы, рисунки и подписи к ним, перечень ссылок.

Настоятельно рекомендуется использовать для оформления материалов текстовые редакторы MS Word (расширения файлов *.doc, *.docx) для Windows любой версии, шрифт Times New Roman размером 12 пт, полуторный интервал между строками текста с полями: верхнее, нижнее и правое – 1,5 см, левое – 2,5 см.

При использовании единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц (СИ). Формулы должны быть отделены от основного текста и пронумерованы справа от них в круглых скобках. Латинские символы должны печататься курсивом, греческими прямыми.

Для подачи в редакцию оригинал текста рукописи должен быть напечатан на лазерном или струйном принтерах с разрешающей способностью не ниже 600 dpi с одной стороны листа на качественной белой бумаге формата А4 в следующем виде:

1. На первой странице статьи в левом верхнем углу страницы должен быть указан УДК....
2. **Фамилия(и) И.О.** автора(ов) статьи, *название(я) организации(й)*, в которых выполнены исследования или работы, **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ** - на украинском, русском и английском языках.
3. **Резюме на украинском, русском и английском языках.** Авторы несут ответственность за

соответствие и качество перевода. Резюме должны быть лаконичными.

Все обозначения и сокращения, при необходимости, выносятся из текста в **список обозначений**. Обозначения располагаются в алфавитном порядке: вначале латинские, затем греческие, верхние и нижние символы и индексы. При использовании в тексте сокращенных названий необходимо предоставить их расшифровку в списке.

Рисунки. В статье может быть представлено не более 10 рисунков (фотографий), включая рисунки с обозначениями «а», «б» и т.д. Все рисунки должны иметь порядковый номер и ссылки на них в тексте. Качество рисунков должно обеспечивать возможность их полиграфического воспроизведения без дополнительной обработки. Физическое разрешение рисунка в файле рукописи при этом не ниже 300 ppi. Все обозначения на рисунках сопровождаются пояснениями в тексте или в подписях к рисункам.

Таблицы. Каждая таблица должна быть четко разграфлена, иметь порядковый номер, на который предварительно дается ссылка в тексте.

Перечень ссылок (литературные источники) приводится в конце текста. Их список составляется в порядке упоминания цитируемого источника в тексте. В материалах статьи ссылки указываются в прямых скобках после упоминания заимствованных данных.

Каждый источник следует оформлять согласно действующему ДСТУ ГОСТ 7.1:2006.

К рукописи прилагаются:

- **оригинал акта экспертизы** о возможности опубликования статьи в открытой печати для граждан Украины, заверенный круглой печатью организации, где проводилась экспертиза;

- **внешняя рецензия** об актуальности работы и соответствии ее тематической направленности журнала с обязательным указанием научной степени и ученого звания рецензента, заверенная печатью организации, которую представляет рецензент;

- **сведения об авторах** (фамилия имя отчество, научная степень, ученое звание, должность, организация, адрес, **контактные телефоны и e-mail**).

Материалы рукописи со всеми приложениями могут быть отправлены по почте, e-mail или доставлены лично автором по адресу редакции.

Редакция оставляет за собой право производить сокращения и несущественные редакционные правки статей. Ориентировочный срок публикации статьи устанавливает ответственный секретарь редакции.

Ответственный редактор:

д.т.н. Кашурин Алексей Николаевич

Ответственный секретарь:

к.т.н. Недбайло Александр Николаевич

Адрес редакции:

03164, г. Киев, ул. Булаховского, 2, корпус 2,

ГП «ИЦ «Сушка»»,

тел. +380444240279,

тел./факс +380444243283,

e-mail: icsushka@gmail.com

<http://ceramic-journal.org.ua>

Международный научно-производственный журнал
«Керамика: наука и жизнь»

Содержание номера утверждено на заседании ученого совета ИТТФ НАН Украины.
Протокол №4 от 30.03.2017 года
Подписано в печать 24.04.2017 года