

Синтез та комп'ютерний прогноз біологічної активності деяких гідразонів / Т.В. ФАЛАЛЄВА, В.Б. ДІСТАНОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 164 – 169. – Бібліогр.: 4 назв.

Гидразоны и их производные используются в качестве эффективных биологически активных веществ различного назначения, а также в аналитической химии. В данной работе рассмотрены прогнозы биологической активности производных гидразонов и перспективы некоторых из них при использовании их в качестве исходных продуктов для направленного синтеза биологически активных соединений.

Ключевые слова: биологическая активность, гидразоны, производные, синтез, исследование, прогноз, механизм действия.

The hydrazones and their derivatives are used as effective biologically active substances for different applications, and for analytical chemistry as well. In this study the prognosis of biological activity for hydrazones derivatives and the perspectives of some in their range for their application as primary products in aim – directed synthesis of biologically active substances have been analyzed.

Key words: biological activity, hydrazones, derivatives, synthesis, investigations, prognosis, mechanism of action.

666.364.001.24 : 044.18

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

МЕТОДОЛОГІЯ ПІДБОРУ ФЛЮСУЮЧОЇ СКЛАДОВОЇ КЕРАМІЧНИХ МАС З ПОЗИЦІЙ ЕНЕРГООЩАДЖЕННЯ

Представлено новий підхід до обґрунтування вибору плавнів з використанням розробленої методики прогнозування їх флюсоуючої здатності, який дозволяє уникнути зайвих енерговитрат у виробництві щільноспеченої кераміки.

Ключові слова: прогнозна методика, плавні, флюсоуюча здатність, щільноспечені керамічні вироби.

1. Стан питання та постановка задачі досліджень

Питання теоретичного визначення технологічних властивостей плавнів, зокрема технологічних параметрів, які забезпечують утворення оптимальної кількості рідкої фази при термообробці керамічних мас, що містять флюсоуючі компоненти завжди привертала увагу спеціалістів, які спеціалізуються на технології щільноспеченої кераміки.

© О.Ю. Федоренко, 2013

Тому роботи А.Н. Заварицького, А.І. Августініка, І.І. Китайгородського, Е.К. Келера, Д.Ф. Шерера та інших є відправними при пошуку основної ідеї для створення прогностичної методики оцінки ефективності флюсуючої сировини.

Прогнозна оцінка ефективності використання КПШС в різних керамічних технологіях має відповідати вимогам оперативності, повноти та достовірності. Враховуючи, що польвошпатована складова природної кварц-польвошпатованої сировини зазвичай представлена сумішшю польових шпатів, перш за все калієвого і натрієвого, при прогностичній оцінці флюсуючої здатності КПШМ слід враховувати вплив кожного з них. Тому при розробці методики експрес-оцінки флюсуючої здатності КПШМ за основу розрахунків був взятий принцип визначення складу та кількості твердих фаз, а також розплаву для певної композиції породоутворюючих оксидів з використанням відповідних трикомпонентних оксидних систем [1].

Аналітичний огляд інформації з питань отримання щільноспеченої кераміки та способів інтенсифікації спікання показав, що пріоритетне значення при формуванні щільноспеченого керамічного матеріалу під час випалу мають саме кількість, склад та властивості розплаву, який виникає при термообробці. Тому як основні критерії для оцінки флюсуючої здатності КПШМ нами обрані наступні характеристики:

- температура початку та повного плавлення матеріалу;
- кількість розплаву, що утворюється при заданій температурі термообробки;
- властивості розплаву, які обумовлюють інтенсивність спікання кераміки, а саме: в'язкість, поверхневий натяг, а також активність, як здатність розчиняти тверду фазу.

2. Алгоритм розрахунків для оцінки флюсуючої здатності порід

Запропонована методика базується на графо-аналітичних розрахунках в системах породоутворюючих оксидів природних плавнів. Порядок розрахунків є наступним

1) встановлення хімічного складу дослідного матеріалу (породи) та визначення основних породоутворюючих оксидів;

Першим кроком на шляху прогностичної оцінки флюсуючої здатності КПШМ є визначення породоутворюючих оксидів матеріалу, в системах яких в подальшому здійснюватимуться графо-аналітичні розрахунки. При цьому припускається, що породоутворюючими вважаються такі оксиди, кількість

яких у хімічному складі матеріалу на прожарену речовину перевищує 1 мас. %. Якщо ж кількість оксиду є меншою за 1 мас. %, нею можна знехтувати. В такому випадку кількість цього оксиду додається до кількості іншого породоутворюючого оксиду, який виконує ті ж самі функції (наприклад, кількість Na_2O або CaO , додається до кількості K_2O або навпаки). В разі, якщо природна сировина містить більше ніж три породоутворюючі оксиди, при здійсненні прогнозованої оцінки її флюсувальної здатності мають бути розглянуті дві або більше трикомпонентні системи [2, 3];

2) *моделювання теоретичного складу реальної багатоконпонентної суміші шляхом приведення до систем основних породоутворюючих оксидів.*

Хімічний склад КПШМ має бути приведений до трикомпонентної системи породоутворюючих оксидів (або до кількох таких систем). Після нанесення фігуративної точки отриманої композиції оксидів здійснюються графоаналітичні розрахунки в обраних оксидних системах;

3) *побудова діаграм плавлення моделей дослідного матеріалу з використанням комплексу трикомпонентних діаграм стану породоутворюючих оксидів (N-A-S, K-A-S; C-A-S).*

Діаграми плавлення характеризують залежність стану дослідної оксидної композиції, яка моделює склад КПШМ, від температури термообробки.

Побудова діаграм плавлення здійснюється з використанням діаграм стану трикомпонентних систем породоутворюючих оксидів, на яких зазначені ізотерми. Для визначення кількості фаз застосовують правило важеля, за яким, як відомо, якщо зміна параметрів системи (наприклад, температури) викликає розкладання однієї фази на дві інші, то кількісне співвідношення новоутворених фаз є зворотно пропорційним довжинам відрізків від точки складу вихідної фази до точок складів утворених фаз. За діаграмами плавлення визначають характеристики плавкості;

4) *графічне визначення температури початку плавлення та температури ліквідусу за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм*

$$(T_{\text{mb}})_i - (T_{\text{mb}})\text{N-A-S} ; (T_{\text{mb}})\text{K-A-S} ; (T_{\text{mb}})\text{C-A-S} \quad (1)$$

$$(T_{\text{liqv}})_i - (T_{\text{liqv}})\text{N-A-S} ; (T_{\text{liqv}})\text{K-A-S} ; (T_{\text{liqv}})\text{C-A-S} \quad (2)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ;

5) графічне визначення кількості рідкої фази, що утворюється при заданій температурі термообробки (T_s) за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм

$$(Q_{liqv}^{T_s})_i - (Q_{liqv}^{T_s})_{N-A-S} ; (Q_{liqv}^{T_s})_{K-A-S} ; (Q_{liqv}^{T_s})_{C-A-S} \quad (3)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ;

б) графічне визначення виду та кількості твердих фаз, присутніх в системі при заданій температурі термообробки (T_s) за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм

$$(Q_{z_{sol}}^{T_s})_i - (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{N-A-S} ; (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{K-A-S} ; (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{C-A-S} \quad (4)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ; z – тверді фази, присутні в системі в заданих температурних умовах;

7) уточнення отриманих даних здійснюється з урахуванням співвідношень компонентів Na_2O , K_2O , CaO .

Враховуючи, що природна кварц-польовошпатована сировина представляє собою суміш польових шпатів, зокрема калієвого і натрієвого, розрахункові дані, отримані на попередньому етапі, мають бути відкориговані [2].

В разі, якщо розрахунки проводились у двох або більше системах пороутворюючих оксидів (наприклад в системах $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ та $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$), необхідно провести уточнення отриманих характеристик плавкості з урахуванням поправочних коефіцієнтів, які визначають мольну долю певного оксиду типу R_2O або RO в загальній кількості оксидів, що виконують роль плавнів, за формулами:

$$\bar{T}_{mb} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (T_{mb})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (5) \qquad \bar{T}_{liqv} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (T_{liqv})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (6)$$

$$\bar{Q}_{liqv}^{T_s} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (Q_{liqv}^{T_s})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (7) \qquad \bar{Q}_{z_{sol}}^{T_s} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (Q_{z_{sol}}^{T_s})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (8)$$

де M_i – вміст в матеріалі оксиду з ряду Na_2O , K_2O , CaO , мол. %;

8) визначення вмісту оксидів, зв'язаних в твердих фазах, які присутні в системі при заданій температурі (T_s), проводиться з урахуванням виду та кількості останніх

$$Pn_{sol}^{Ts} = \sum_{z=1}^m P_{sol}^{Ts} \quad (9)$$

Беручи до уваги реальне співвідношення оксидів K_2O і Na_2O у хімічному складі кварц-польовошпатової сировини, кількість оксидів, яка входить до складу субсолідусу також має бути уточнена з урахуванням долі кожного з оксидів, що виконують роль плавнів.

Уточнення отриманих даних здійснюється у відповідності до співвідношень Na_2O , K_2O , CaO в матеріалі

$$\bar{P}n_{sol}^{Ts} = \frac{\sum_{z=1}^m M_i \cdot (Pn_{sol}^{Ts})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (10)$$

де M_i – вміст в матеріалі оксиду з ряду Na_2O , K_2O , CaO , мол. %; n – оксиди, що входять до складу твердої фази; z – тверді фази, присутні в системі при заданій температурі T_s ;

9) розрахунок хімічного складу розплаву, що утворюється при заданій температурі (T_s) під час термообробки дослідного матеріалу

$$Pn_{liqv}^{Ts} = Pn_{inc} - \bar{P}n_{sol}^{Ts} \quad (11)$$

де Pn_{liqv}^{Ts} – вміст n -го оксиду (мас. %) в розплаві, який утворюється при заданій температурі термообробки T_s ; $\bar{P}n_{sol}^{Ts}$ – вміст n -го оксиду (мас. %), що знаходиться у складі твердої фази при заданій температурі термообробки T_s ; Pn_{inc} – вміст n -го оксиду у вихідному складі матеріалу, мас. %;

Такі міркування є цілком логічними, оскільки при зміні температурних умов термообробки хімічний склад розплаву змінюється внаслідок розчинення твердої фази або кристалізації новоутворень, що впливає на його власти-

вості. Отриманий з урахуванням кількісного і якісного складу залишкової твердої фази хімічний склад розплаву перед подальшими розрахунками його властивостей необхідно привести до 100 %.

10) розрахунок властивостей розплавів, які обумовлюють інтенсивність спікання керамічних виробів (в'язкості, поверхневого натягу, здатності розчиняти тверду фазу тощо)

3. Обґрунтування вибору методів розрахунку властивостей розплавів

Розрахунок властивостей розплавів має здійснюватись з використанням математичних моделей, які описують залежності «склад-властивості» з урахуванням температурно-часових умов термообробки скловидних матеріалів. Для розрахунку в'язкості розплавів існує безліч способів, серед яких найбільш популярними є методики, створені Г. Гельгофом і М. Томасом, Т. Лакатозом, Л.-Г. Йохансоном та Б. Сіммінгсвольдом, К. Ліоном, Дж. Гербертом, А. Флуджелом, М.В. Охотіним і Кім Ін Саном, О.В. Мазуріним, К.І. Брагінським, В.І. Голеусом, О.Я. Білим та І.А. Маховською, О.І. Прівнем тощо.

На наш погляд, найцікавішими є ті методи, в основі яких лежать математичні моделі, отримані в результаті обробки значного масиву експериментальних результатів, що дозволяє визначати в'язкість багатоконпонентних розплавів в широкому температурному інтервалі.

Автори роботи [4] здійснили аналіз точності вищевказаних методів розрахунку в'язкості на підставі порівняння результатів розрахункових та експериментальних показників в'язкості 20 складів промислових та експериментальних стекол. В результаті ними зроблені висновки про те, що найменші похибки розрахунків в'язкості розплавів на основі композицій лужноалюмосилікатних та лужнобороалюмосилікатних систем, які містять дво- і тривалентні оксиди отримані при використанні методів А. Флуджела [5], а також І.А. Маховської – В.І. Голеуса [6].

Для оцінки точності розрахунків в'язкості польвошпатових розплавів нами здійснено порівняння розрахункових та експериментальних показників в'язкості. Високотемпературна в'язкість розплавів долинського граніту, грузливецького пегматиту, лозуватського ПШМ та хлібодарівського сієніту, визначалась за методом М.П. Волоровича.

Вимірювання відбувались при підвищенні температури з шагом 20 °С. Порівняльний аналіз залежностей в'язкості розплавів від температури, отриманих на основі використання різних розрахункових методик з результатами експерименту представлений на рисунку.

Максимальні відносні похибки розрахунків, отримані за методиками А. Флуджела та І.А. Маховської – В.І. Голеуса не перевищують 7 і 10 % відповідно. Втім оскільки остання методика дозволяє не лише здійснювати розрахунки в'язкості за заданих температурних умов, а й визначати поверхневий натяг кварц-польовошпатових розплавів, для здійснення розрахунків властивостей розплавів в рамках проведення прогнозої оцінки флюсуючої здатності кварц-польовошпатових матеріалів нами обрані математичні моделі І.А. Маховської – В.І. Голеуса.

Активність розплаву залежить, перш за все, від його хімічного складу і структури. За даними літературного огляду в теорії та практиці щільноспечених керамічних матеріалів на сьогодні не існує розрахункових методів, за якими оцінюється активність розплаву.

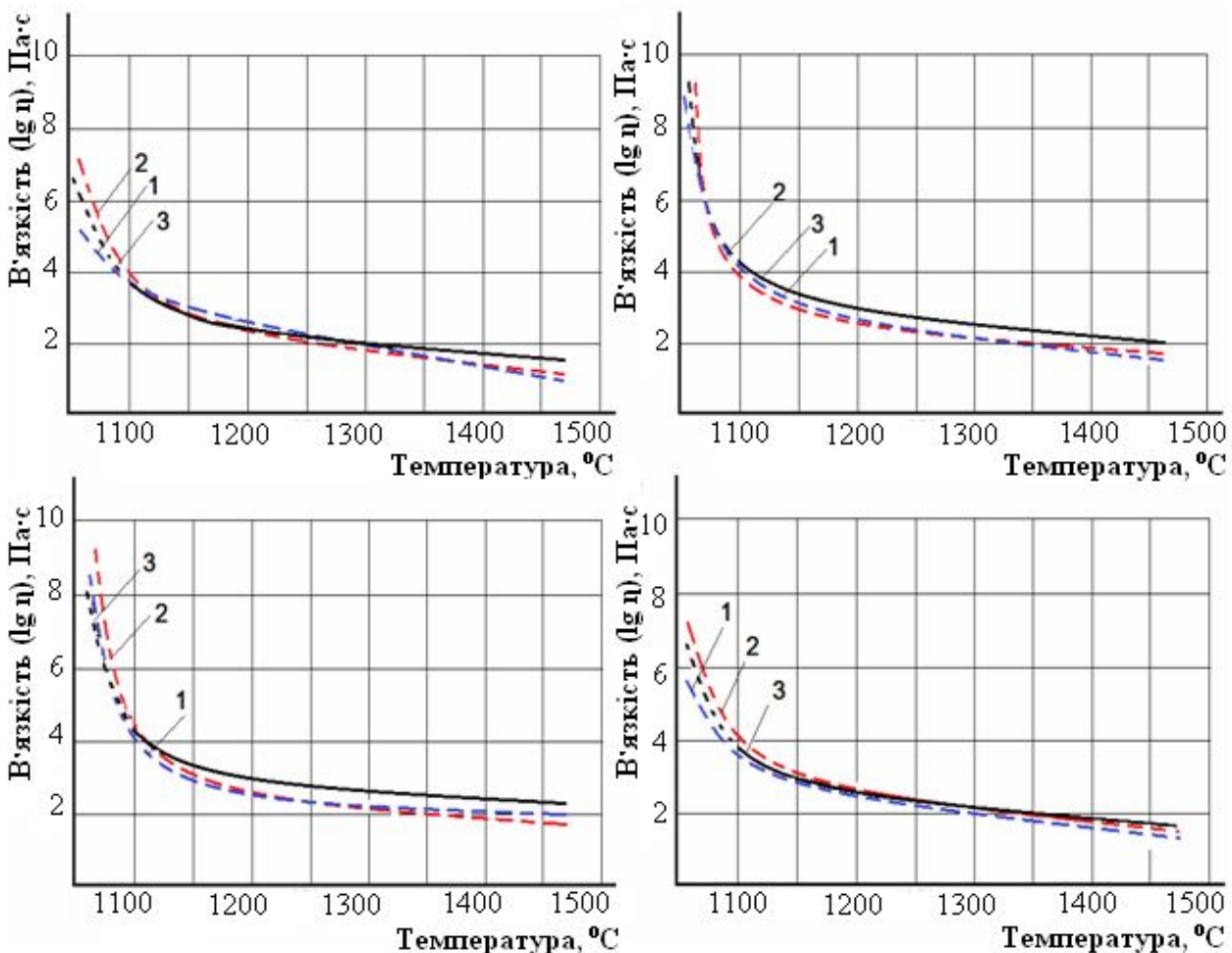


Рисунок – Залежності в'язкості кварц-польовошпатових розплавів від температури, розраховані за моделлю І.А. Маховської – В.І. Голеуса (1); за моделлю А.Флуджела (2) та експериментальна (3)

В той же час в технології вогнетривів з тією ж самою метою досить широко використовуються різні розрахункові показники, за якими прогнозується

ся шлакостійкість вогнетривів. Одним них є критерій розчинної здатності розплавів кислого характеру, запропонований Г. Зальмангом [7], який розраховується за формулою

$$K = \frac{R_2O + RO}{R_2O_3 + RO_2 + R_2O_5} \quad (12)$$

В чисельнику формули вказані оксиди, які активно розчиняють тверду фазу, в знаменнику – оксиди, які є інертними по відношенню до продуктів термообробки глинистих матеріалів.

Враховуючи той факт, що розплави кварц-польовошпатової сировини відносяться до кислих, а також те, що компонентами керамічних мас є вогнетривкі та тугоплавкі глини, ця формула була прийнята нами для кількісної оцінки активності розплаву при здійсненні прогнозних розрахунків для визначення флюсуючої здатності КПШМ.

Суттєвою перевагою даної методики є можливість прогнозування кількісних та якісних характеристик плавлення дослідного матеріалу, а також кількості, складу та властивостей розплаву за певних температурних умов термообробки, що надає можливості ґрунтовного вибору флюсуючої складової маси для технологій, що відрізняються за температурно-часовими умовами термообробки виробів.

За результатами прогнозування флюсуючої здатності природних плавнів (пегматитів, сієнітів, малозалізистих гранітів, лужних каолінів, псамітів), а також техногенних матеріалів, що утворюються при промисловому видобуванні, переробці та збагаченні корисних копалин, визначено перспективні області їх застосування та встановлено умови отримання з їх використанням клінкерної кераміки, керамогранітних плиток та низькотемпературного фарфору різної номенклатури.

4. Висновки

Запропонована методика оцінки флюсуючої здатності КПШМ дозволяє проводити науково обґрунтований мобільний прогноз поведінки плавнів в заданих температурних умовах термообробки та здійснювати аргументований вибір флюсуючого компоненту мас з урахуванням особливостей конкретної технології. Ефективність розробленої методики для обґрунтування вибору плавнів задля інтенсифікації спікання кераміки в умовах енергощадних режимів термообробки підтверджена позитивними результатами її викорис-

тання при розробці мас для виробництва щільноспеченої кераміки різного призначення.

Список літератури: 1. Федоренко О.Ю. Прогнозна оцінка флюсоуючої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів / О.Ю. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 8. – С.107 – 115. **2.** Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57. **3.** Федоренко О.Ю. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польвошпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 48 – 52. **4.** Курякін М.О. Сучасні методики розрахунку в'язкості стекл в широкому інтервалі температур / М.О. Курякін, Л.Л. Брагіна // Збірка праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного". – 2008. – Вип. 108 – С. 215 – 221. **5.** Flugel A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach / A. Flugel // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. – 2007. – № 48. – P. 13 – 30. **6.** Маховська І. А. Розробка складів стекл та технології гарячого декорування скловиробів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Ірина Анатоліївна Маховська. – Дніпропетровськ, 2006. – 21 с. **7.** Зальманг Г. Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг ; [пер. с нем. Г. М. Матвеева] ; под. ред. П. П. Будникова. – М.: Госстройиздат, 1959. – 396 с.

Поступила в редколлегию 08.04.13

666.364.001.24 : 044.18

Методология выбора флюсующей составляющей керамических масс с позиций энерго-сбережения / Е.Ю. ФЕДОРЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 169 – 177. – Библиогр.: 7 назв.

Представлен новый подход к обоснованию выбора плавней с использованием разработанной методики прогнозирования их флюсующей способности, который позволяет избежать излишних энергозатрат в производстве плотноспеченной керамики.

Ключевые слова: прогнозная методика, плавни, флюсующая способность, плотноспеченные керамические изделия.

The new approach to the ground choice of fluxing agents with the use of the flux ability prognosis method, which avoids unnecessary energy consumption in the production of densely sintered ceramics.

Keywords: predictive method, fluxing agents, flux ability, densely sintered ceramics.