

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійних та розрахунково-графічних робіт
із навчальної дисципліни

«СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ»

*(для студентів I курсу денної форми навчання другого (магістерського)
рівня вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

Методичні рекомендації до виконання самостійних та розрахунково-графічних робіт із навчальної дисципліни «Структура та властивості керамічних матеріалів» (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 56 с.

Автори : д-р техн. наук, доц. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов,
канд. техн. наук, асист. О. І. Фесенко,
канд. техн. наук, ст. викл. Ю. О. Смирнова

Рецензент

Т. Д. Панайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 19.12.2019.

ЗМІСТ

Вступ	4
1 Властивості склорозплавів	5
1.1 Змочувальна здатність	5
1.2 Корозійна активність	10
1.3 Питання для самоперевірки	13
2 Механічні властивості керамічних матеріалів	14
2.1 Залежність механічних властивостей кераміки від температури.....	14
2.2 Повзучість	21
2.3 Тривала міцність. Випаровування	24
2.4 Сталість об'єму при високих температурах	28
2.5 Питання для самоперевірки	30
3 Електричні властивості	31
3.1 Вплив структури керамічних матеріалів на їх електропровідність	31
3.2 Кристалохімічні аспекти поляризації матеріалів	34
3.3 Питання для самоперевірки	35
4 Хімічні властивості.....	35
4.1 Методи оцінки хімічної стійкості та способи її підвищення	35
4.2 Забезпечення радіаційної стійкості керамічних та скломатеріалів та галузі їх застосування.....	37
4.3 Питання для самоперевірки	40
5 Біологічні властивості	41
5.1 Особливості мікробіологічної корозії кераміки, бетону,скломатеріалів	41
5.2 Способи захисту від біокорозії керамічних та скломатеріалів	44
5.3 Біоінертна кераміка.....	48
5.4 Питання для самоперевірки	54
Список рекомендованої літератури	55

ВСТУП

Зміст самостійної роботи студента визначається робочою навчальною програмою дисципліни «Структура та властивості керамічних матеріалів» та завданнями викладача.

Опрацювання даного матеріалу та виконання завдань дозволить студенту: підготуватися до поточних аудиторних занять (лекцій, практичних, семінарських, лабораторних тощо); виконати роботу над окремими темами навчальних дисциплін, які згідно з робочою навчальною програмою дисципліни, що винесені на самостійне опрацювання студентів; підготуватися до всіх видів контрольних випробувань (самостійні та контрольні роботи, колоквіуми, заліки, іспити); виконати індивідуальні творчі письмові роботи, які винесені на СРС; провести наукові дослідження під керівництвом викладачів кафедри та підготувати наукові публікації; здійснити самоперевірку (самоконтроль, самооцінку) знань, умінь, навичок та рівня розвитку особистості; провести самооцінку рівня особистих знань, умінь та навичок (теоретичні питання для самоконтролю, тести для самоконтролю знань, творчі питання, тести для визначення відповідних умінь тощо).

Матеріал, який викладено в методичних рекомендаціях щодо виконання самостійних робіт, істотно розширює та доповнює положення стосовно властивостей керамічних та скломатеріалів, що надано в лекційному курсі дисципліни «Структура та властивості керамічних матеріалів» та є невід'ємною частиною її курсу.

Матеріали методичних рекомендацій відповідають першому модулю дисципліни «Структура та властивості керамічних матеріалів» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», другий (магістерський) рівень.

1 ВЛАСТИВОСТІ СКЛОРОЗПЛАВІВ

1.1 Змочувальна здатність

Змочувальна здатність, поряд з адгезією та внутрішньою напругою, є вирішальним фактором, що забезпечує взаємодію в композиції «розплавлене скло – підкладка (кераміка, метал)». Вона проявляється або у формі розтікання крапель розплаву по твердій поверхні, або у формі відтікання (згортання) плівок розплаву в краплі.

Для якісного нанесення склопокриву потрібне повне покриття склорозплавом поверхні підкладки. Розтікання краплі і, навпаки, згортання рідких плівок (розплаву) є мимовільним при виділенні енергії, тобто тоді, коли це енергетично вигідно, що за А. А. Аппеном визначається спаданням вільної поверхневої енергії – ΔG на границях розділу фаз між твердим тілом і газом (ТГ), твердим тілом і рідиною (розплавом) – (ТР), рідиною і газом (РГ) (рис. 1.1).

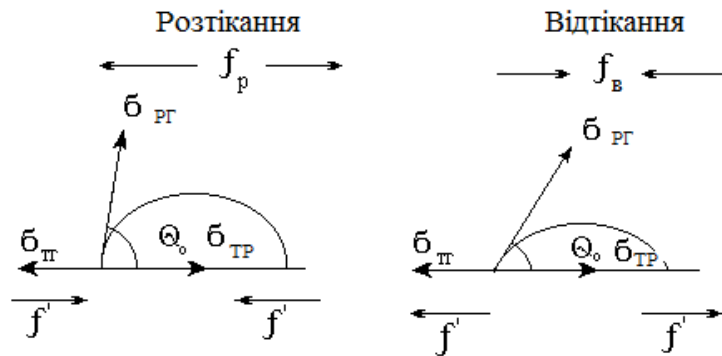


Рисунок 1.1 – Змочування твердої поверхні розплавами

Більша негативність ΔG визначає й більшу енергетичну вигідність процесу з рушійною силою:

$$-\Delta G / \Delta S = \Delta \delta = \delta_{ТГ} - \delta_{ТЖ} - \delta_{ЖГ} \cdot \cos \theta_{р(к)}, \quad (1.1)$$

де ΔS – зміна поверхні, $\Delta S = \Delta S_{ТГ} = \Delta S_{ТЖ}$;

$\delta_{ТГ}$, $\delta_{ТР}$, $\delta_{РГ}$ – поверхневий натяг на границі розділу фаз;

$\theta_{р(к)}$ – кінетичний крайовий кут розтікання.

При термодинамічній рівновазі ($\Delta\delta = 0$) справедливим є рівняння Юнга – Лапласа:

$$\delta_{тг} = \delta_{тр} + \delta_{рг} \cdot \cos\theta \quad \text{або} \quad \cos\theta = (\delta_{тг} - \delta_{тр})/\delta_{рг}, \quad (1.2)$$

де θ – рівноважний крайовий кут змочування.

Крайовий кут θ при рівноважному значенні є мірою змочувальної здатності розплаву: чим він менший (більше $\cos\theta$), тим краще змочування. З рівняння (1.2) видно, що змочувальна здатність розплаву залежить не тільки від $\delta_{рг}$, але й від $\delta_{тг}$ і $\delta_{тр}$, причому, як впливає з практики, більшою мірою від величини останнього, але визначення значень його ускладнено через відсутність прямих методів вимірювання.

У разі високов'язких розплавів, до яких відносяться розплавлені стекла, процеси змочування ускладнюються, оскільки вони протікають при підвищених значеннях кутів θ , які нерідко перевищують 90° . Однак ці крайові кути можуть легко змінюватися під механічним впливом. Саме в'язкі силікатні розплави здатні утворювати тонкі плівки, якщо їх формувати з попередньо розподіленим на поверхні порошком скла і подальшим його оплавленням.

Тонке силікатне покриття на металі можна розглядати як краплю високов'язкої рідини, механічно роздавлену на поверхні. При цьому крайовий кут можна зменшити практично до 0° , а після зняття зовнішньої сили він не повертається до початкового значення. Це свідчить про те, що справжню змочувальну здатність розплавів (кут θ) не завжди можна визначити. Тому про їх змочувальну здатність судять за двома крайовими кутами: кутом розтікання θ_p (утворюється при розтіканні розплавів по сухій поверхні) і кути відтікання θ_v (утворюється при відтіканні розплаву на попередньо змоченій поверхні). Різниця θ_p і θ_v визначає гістерезис змочування, що знаходиться в прямій залежності від в'язкості розплаву. За даними А. А. Аппена, при в'язкості близько $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ гістерезис змочування виражений слабо, при $100 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – чітко, а при $500\text{--}1\,000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – різко. У зв'язку з тим, що в'язкість силікатних емалей при їх випалюванні

становить близько 400 Па·с, гістерезис змочування може мати практичне значення.

Рівняння (1.1) визначає принципову, а не дійсну можливість самовільного процесу розтікання, оскільки на практиці поряд з діючою силою f , яка викликана різницею поверхневих (міжфазних) енергій $\Delta\delta$, існує механічна сила f^l , що протидіє розтіканню.

Тоді рівновага краплі, що розтікається, досягається за умови:

$$\delta_{тг} = \delta_{тр} + \delta_{рг} \cdot \cos\theta + f^l \quad (1.3)$$

Це рівняння відповідає не дійсній термодинамічній, а уявній загальмованій рівновазі змочування. Якщо сила опору f^l значна, то розтікання, незважаючи на його енергетичну вигідність, не відбуватиметься. При відтіканні сила опору f^l діє в зворотному напрямку, і уявна загальмована рівновага відтікання досягається, якщо:

$$\delta_{тг} = \delta_{тр} + \delta_{рг} \cdot \cos\theta \cdot f^l \quad (1.4)$$

при незмінних $\delta_{тг}$, $\delta_{тр}$ та $\delta_{рг}$, $\cos\theta_p < \cos\theta < \cos\theta_v$ або $\theta_p > \theta > \theta_v$.

Таким чином, слід розрізняти справжню термодинамічну рівновагу змочування та уявну, загальмовану (квазірівноважну) рівновагу розтікання та відтікання. При наявності сил опору розтікання та відтікання справжня термодинамічна рівновага змочування є недосяжною.

Рівновага та квазірівноважний стан буде характеризуватися відповідними кінетичними кутами $\theta_{p(k)}$ і $\theta_{v(k)}$, які безперервно змінюються в незакінчених процесах розтікання та відтікання, і помилково рівноважними кутами θ_p і θ_v , що характеризують кінець процесів в заданих умовах. Завжди $\theta_{p(k)} > \theta_p$; $\theta_{v(k)} > \theta_v$.

На практиці можуть бути виміряні кути θ_p і θ_v . Незначні значення θ_p і θ_v характеризують задовільну змочуваність. Гетерогенні розплави (напіврозплави), характерні для жаростійких емалей і покриттів, та в'язкі розплави відрізняються високими значеннями θ_p і малими θ_v . Їх справжня змочувальна здатність близька

до $1/2(\theta_p + \theta_v)$. Сила f_p , що спонукає розплав до розтікання (рис. 1.1), виражається рівнянням:

$$f_p = \delta_{\text{тг}} \cdot \delta_{\text{тг}} \cdot \delta_{\text{рг}} \cdot \cos\theta_{\text{р(к)}} \cdot f^1. \quad (1.5)$$

Згортання розплавів спричиняється силою відтікання f_v :

$$f_v = \delta_{\text{тг}} + \delta_{\text{рг}} \cdot \cos\theta_{\text{в(к)}} \cdot \delta_{\text{тг}} \cdot f^1. \quad (1.6)$$

Сила f^1 , що протидіє розтіканню й відтіканню, обумовлена декількома причинами: високою ньютонівською та структурною в'язкістю розплавів, міжфазним тертям на границі ТР; хімічною взаємодією, у тому числі з утворенням на поверхні розплаву квазітвердої плівки внаслідок ефекту орієнтації або випаровування летких складових; температурою; товщиною шару.

Стверджувати про змочувальну здатність в'язких розплавів тільки за кутом розтікання недостатньо, оскільки на практиці наплавлення склопокриття на метал відбувається при розм'якшенні попередньо розподіленого на його поверхні порошку скла. У процесі випалу відбувається злиття частинок скла і при наявності значних сил відтікання тонкий шар розплаву може згортатися в лінзи і краплі, викликаючи появу таких видів браку, як збірки, напливи. У цьому випадку саме кут відтікання θ_v буде практичною мірою згортання розплавів. Щоб послабити схильність розплавів до згортання, необхідно зменшити величину f_v , а для цього необхідно знизити $\delta_{\text{тг}}$ і $\delta_{\text{рг}}$ та підвищити в'язкість розплаву.

На процес змочування впливає багато факторів: склад розплаву, стан поверхні металу (шорсткість, наявність оксидного шару), температура, гази, порожнечі, продукти реакцій та ін. Змочування протікає лише тоді, коли тверде тіло та розплав хімічно споріднені (наприклад, силікатний розплав на оксиді). В системі «чистий метал – оксид або силікат» змочування буде або невеликим, або зовсім відсутнім. Так, розплав силікату натрію при 900 °С не змочує чисту металеву поверхню, і крайовий кут змочування складає 90°, а на оксидних плівках з FeO, Fe₃O₄ й Fe₂O₃ – відповідно 52°, 19° і 15°.

Змочування буде тим краще, чим більше оксиду на поверхні металу і чим сильніше розплав емалі збагачений оксидами заліза. З підвищенням температури куту θ_p значно зменшуються, що перш за все, пов'язано з різким зменшенням в'язкості. За В. В. Варгіним та ін., змочування емалевими розплавами, що містять лужні оксиди, поліпшується в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+$, а у разі лужноземельних оксидів посилюється в ряду $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. У першому ряду основність розплавів зменшується, а в другому – зростає, що не дозволяє однозначно пов'язати змочувальну здатність або розтікання розплавів зі ступенем їх основності або кислотності.

За даними К. П. Азарова, змочування може бути значно покращено добавками до розплавів поверхнево-активних речовин: V_2O_5 , WO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Sb_2O_3 , сульфідів заліза, міді, сурми та ін. Однак ступінь їх впливу залежить від складу розплаву й атмосфери.

Розглядаючи вплив газового середовища на змочувальну здатність, необхідно відзначити дуже важливу роль кисню. Як вже зазначалося, окиснені поверхні металів змочуються силікатними розплавами набагато краще неокиснених. Навіть змочування платини метаборатом літію різко поліпшується (крайовий кут зменшується з 85° до 0°) при заміні нейтральної атмосфери (азоту) або вакууму окиснювальною атмосферою, що може бути можливим завдяки утворенню на поверхні плівки оксидів платини.

Згідно з В. А. Пресноюю і Стіллом, надмірне окиснення на поверхні металу веде до погіршення змочування розплавами емалей. За даними А. А. Пермінова та Н. С. Смірнова, навпаки, з підвищенням ступеня окиснення сталі змочування поліпшується. Різний ступінь окиснення сталі досягається при зміні газового середовища, зокрема співвідношення H_2 і H_2O при $910^\circ C$.

За А. А. Аппеном, на змочування впливає структура окисненого шару. Товсті, пухкі шари, що утворюються при надмірному окисненні, змочуються гірше, ніж тонкі щільні плівки тієї ж природи. Вплив відновного середовища (H_2) менше виражений. Залізо, мідь, срібло, нікель, золото змочуються у водні так

само незадовільно, як і в нейтральній атмосфері. Краще цих металів змочується паладій, що пов'язано з задовільною його розчинністю у водні.

Щодо впливу природи металів, за даними В. А. Преснова та ін., змочуваність залежить від співвідношення радіуса іона металу і радіуса іона кисню ($r_{Me^{n+}}/r_{O^{2-}}$). Оксиди металів, для яких це відношення знаходиться в межах 0,41–0,90, добре змочуються кислими стеклами. Найкращою змочуваністю відрізняється мідь, для якої це співвідношення наближається до 0,6. Добре змочується силікатною емаллю титан, який, за даними А. Я. Ситнікова, вступає в реакцію з компонентами розплаву з утворенням силіцидів (наприклад, Ti_5Si_3), відновленням елементів і оксидів на емальованій поверхні. Змочування алюмінію в більшій мірі залежить від хімічного характеру емалі: задовільне змочування притаманне сильно лужним або кислим, особливо фосфатним емалям, що містять оксиди з малим радіусом іонів (NiO , CuO та ін.). Позитивний вплив мають поверхнево-активні речовини, наприклад V_2O_5 .

1.2 Корозійна активність

Корозійна активність емалевих розплавів характеризує їх здатність взаємодіяти з твердою фазою з утворенням продуктів цієї взаємодії і їх наступним розчиненням у розплаві або осадженням на поверхні твердої фази, якою є, головним чином, метал, який емалюють, і його оксиди, що утворюються при випалюванні емалевого покриття, частки металів або неметалевих тугоплавких наповнювачів – компонентів склометалевих або склокерамічних композиційних покриттів, а також вогнетривка футеровка плавильних агрегатів. Від корозійної активності емалевих розплавів, що обумовлює інтенсивність процесів взаємодії в системах «метал – покриття» і «емаль – тугоплавкий наповнювач», залежать міцність зчеплення емалевих покриттів з субстратом, захисні властивості жаростійких покриттів, одержуваних на основі стекел і емалей, якість емалевої фрити та тривалість роботи плавильних печей. Корозійну

активність розплаву при взаємодії з металевим субстратом визначають гравіметричним методом за зміною маси металевих зразків в процесі їх нагрівання (Δg , кг/м²·с), за товщиною зруйнованого шару металу, за зміною діаметру металевого стрижня, зануреного в розплав, на границі «метал – розплав – атмосфера» або за зміною ЕРС в системі «метал – розплав». Корозія металів в емалевих розплавах, які, як і більшість оксидних склоутворюючих розплавів, є іонними, має переважно електрохімічну природу.

Основні відмінності електрохімічного механізму взаємодії розплаву з металом від хімічного: 1) поділ загальної реакції взаємодії на дві реакції – окиснення та відновлення, що протікають в *різних елементарних актах* і 2) *локальна диференціація* окиснювальних (анодні ділянки) і відновлювальних (катодні ділянки) процесів. При цьому метали окиснюються, а компоненти розплавів відновлюються. Продукти реакцій відкладаються або залишаються на поверхні металів, або знаходяться в тій чи іншій формі в розплаві, або видаляються з системи у вигляді пари або газів. В процесі окиснення-відновлення окиснювачі приймають, а відновники віддають електрони. За А. А. Аппеном, типовими окиснювачами по відношенню до металів і розплавів є сполуки VI та VII груп Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва у вигляді молекул (O₂, F₂, Cl₂ та ін.) або атомів (O, F, Cl, S); катіони перехідних металів в стані вищої валентності (Cu²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ та ін.), а також катіони H⁺, Me⁺, Me²⁺; складні аніони з високою валентністю електропозитивного елементу [(NO₃)⁻, (SO₄)²⁻, (CrO₄)²⁻, (MnO₄)⁻ та інші].

Типові відновники по відношенню до розплавів – це атоми металів і неметалів (наприклад, B, C, Si, P, As) і гази (H, H₂, CO); катіони, здатні до підвищення позитивної валентності, наприклад, Cu⁺, Fe²⁺, Ti³⁺; прості й складні аніони, здатні до зниження негативної валентності, наприклад, F⁻, Cl⁻, O²⁻, S²⁻, (NO₂)⁻, (SO₃)²⁻ та інші.

Передумовами протікання електрохімічної корозії на контакті емалевий розплав – сталь є: термодинамічна нестійкість заліза в склоутворюючих

розплавах, іонний характер їх провідності, який різко зростає з підвищенням температури, мікро- і макронеоднорідність поверхні сталі, присутність в пічній атмосфері та в розплавах стеклосполук, які можуть виявитися деполяризаторами при протіканні катодних реакцій, зокрема, O_2 і H_2O . Вельми істотною є також наявність у разі силікатних розплавів основних факторів, що визначають швидкість корозії: дифузія агентів, що окиснюють, і відведення продуктів корозії – головним чином, іонів заліза – в об'єм електроліту, тобто розплаву. Дифузія кисню через емалеві розплави вельми невелика та істотно залежить від їх складу й температури. Як встановили Л. Д. Свірський та Л. Л. Брагіна, корозія під емалевим розплавом при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ практично припиняється при товщині його шару, що перевищує 5 мм. Згідно з даними С. С. Солнцева, отриманими з використанням методу активаційної авторадіографії, значення коефіцієнту дифузії ^{18}O в рівнянні:

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (1.7)$$

де D , D_0 – коефіцієнти дифузії; E – енергія активації дифузії; R – стала; T – температура, К, склали при $950\text{ }^\circ\text{C}$ всього $5 \cdot 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$ для безлужного жаростійкого емалевого покриття ЕВТ-100 і $10 \cdot 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$ – для луговмісного покриття ЕВТ-8. Дифузія іонів заліза в склорозплавах більш істотна: значення $D_{\text{Fe}^{2+}}$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$ у розплаві з еквімолярним вмістом Na_2O , B_2O_3 і SiO_2 склали $7,6 \cdot 10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Fe}^{3+}} = 12,6 \cdot 10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$. Інтенсивність взаємодії емалевих розплавів зі сталлю як комплексу окисно-відновних реакцій залежить від складу емалі, зростаючи зі збільшенням кількості лужних катіонів, Ba^{2+} , Pb^{2+} , F^- , катіонів заліза, а також зі зменшенням кількості B^{3+} ; від вмісту в атмосфері агентів, що окиснюють, і структурної неоднорідності сталі. Г. І. Беляєв та його учні пов'язували це зі зміною кислотності – основності, Л. Д. Свірський та Л. Л. Брагіна – зі зміною питомої електропровідності розплавів, що виконують роль електроліту при функціонуванні локальних короткозамкнених мікроелементів на поверхні сталі, про утворення яких вперше стверджував А. Дітцель ще в 1934–1935 рр. Г. І. Журавльов не виключав протікання цієї

взаємодії у зв'язку з утворенням подвійного електричного шару в системі «розплав – метал». Істотно впливає на корозійну активність емалевих розплавів тип і вміст так званих активаторів зчеплення – оксидів кобальту, нікелю, міді, які розташовуються в такій послідовності за впливом на зростання значень Δg : $\text{NiO} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{CuO}$ при температурі 900 °С і рівному вмісті, наприклад, 0,015 г-моль/100 мас. ч. фрити.

1.3 Питання для самоперевірки

1. Описати термодинамічний механізм змочування твердої поверхні розплавами.
2. Дати визначення поняттю «крайовий кут змочування».
3. Від чого залежить гістерезис змочування?
4. В чому відмінність справжньої термодинамічної рівноваги змочування та уявної рівноваги розтікання та обтікання?
5. Охарактеризувати змочувальну здатність гетерогенних розплавів.
6. Які фактори впливають на процес змочування?
7. Яке значення має корозійна активність емалевих розплавів на технологію та властивості скло покриттів?
8. За яким методом визначають корозійну активність розплаву при взаємодії з металевим субстратом?
9. Описати основні відмінності електрохімічного механізму взаємодії розплаву з металом від хімічного.
10. Охарактеризувати передумови протікання електрохімічної корозії на контакті «емалевий розплав – сталь».
11. Чим визначається інтенсивність взаємодії емалевих розплавів зі сталлю?

2 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Залежність механічних властивостей кераміки від температури

Значна частина всіх керамічних матеріалів, перш за все вогнетривів, а також багато різновидів технічної кераміки, призначається для роботи при високих температурах. Для цих матеріалів властивості міцності при звичайних температурах, як зазначалося вище, мають лише відносне значення та ніяк не можуть характеризувати їх реальну міцність при високих температурах служби. Тому для оцінки механічних властивостей кераміки при високих температурах доводиться використовувати інші характеристики:

- короткочасна міцність при температурах передбачуваної експлуатації кераміки;
- температура деформації певною мірою під постійним навантаженням; пластична деформація – повзучість;
- тривала міцність в області температур експлуатації (при пластичній деформації).

Короткочасна міцність кераміки при температурах її експлуатації. Дана характеристика необхідна для отримання конкретних величин короткочасної міцності кераміки при передбачуваних температурах її експлуатації. При підвищених температурах спостерігається зниження міцності, що обумовлюється ослабленням внутрішньо кристалічних зв'язків за рахунок збільшення коливальних рухів атомів і молекул. При температурах служби, що лежать зазвичай вище 1 100–1 200 °С, в кераміці виникає пластична деформація та втрачається крихкість. Внаслідок цього сам процес руйнування залежно від пластичності матеріалу перестає бути короткочасним. Як передбачувана температура експлуатації, так і вид руйнівного напруження (стиснення, розтягнення тощо) в більшості випадків не є визначеними. Тому цей метод оцінки термомеханічних властивостей кераміки має обмежене застосування. Методика також представляє деякі складності. Разом з тим характер зміни

міцності в процесі нагрівання кераміки та її величини в різних температурних ділянках становлять значний інтерес для загальної оцінки даного виду кераміки.

Для окремих видів кераміки цей характер міцності різний. Так, для однофазних і досить чистих видів кераміки міцність починає знижуватися при температурах 800–1 000 °С. Для кераміки, що містить склоподібну фазу або компоненти, які при нагріванні утворюють рідку фазу, при температурах близько 1 000–1 200 °С на кривій міцності спостерігається яскраво виражений максимум. Це збільшення міцності в інтервалі 1 000–1 200 °С пояснюється зниженням в'язкості склофазы, яке веде до підвищення пластичності матеріалу, зменшує схильність до крихкого руйнування. Вказується також на можливе «затягування» мікротріщин, що утворилися після випалу на межі зерен, які розрізняються коефіцієнтами термічного розширення або анізотропного розширення.

Температура деформації під навантаженням. При оцінці властивостей вогнетривких і конструкційних матеріалів дуже широке застосування отримав спосіб знаходження температури, що викликає певну величину деформації стиснення (або вигину) при постійному навантаженні 0,2 МПа (в США і Англії прийняте навантаження 0,175 МПа). При таких випробуваннях температура піднімається з постійною швидкістю 4–5 °С за хвилину.

Практично навантаження в вертикальних стінах промислових печей і топок значно нижче контрольного (0,2 МПа), і лише в окремих випадках воно досягає 0,05–0,10 МПа. До того ж при односторонньому нагріванні футеровки навантаження несе більш холодна її частина. Однак у зведеннях і несучих опорах, особливо в тих, що обігриваються з усіх боків, розм'якшення вогнетривкого матеріалу може бути причиною його руйнування. Особливо велике значення має температура деформації вогнетривких виробів при службі в розпирних склепіннях високотемпературних печей і топок, наприклад мартенівських печей. Розм'якшення вогнетривів в нижній частині склепіння, що обігривається, яке несе основне навантаження, може викликати його осідання, деформацію та руйнування. Значний перегрів і відповідний ступінь

розм'якшення можуть призвести до деформації і вертикальної стіни під тиском власної ваги. У більшості випадків вогнетривка футеровка одночасно руйнується і від хімічного впливу шлаків, золи палива, пилу руди, парів й газів. Зрозуміло, що шлакування вогнетриву змінює його хіміко-мінералогічний склад, при цьому збільшується кількість рідкої (склоподібної) фази, в зв'язку з чим знижується будівельна міцність матеріалу при високих температурах.

Температура деформації вогнетривких матеріалів визначається, перш за все, їх фазовим складом, тобто, наявністю тих чи інших кристалічних утворень, характером їх будови – взаємного зрощення, а також кількістю та в'язкістю склоподібної фази, що утворюється при плавленні легкоплавких кристалічних і аморфних фаз. Певне значення має також текстура вогнетриву: характер його зернового складу, кількість й розташування пор. У більш щільних виробів при інших рівних умовах початкові стадії деформації (початок розм'якшення і 4 % стиснення) настають при більш високих температурах. На температуру кінця деформації (20 і 40 % стиснення) будова вогнетриву вже не має помітного впливу. Вона обумовлюється насамперед хімічним складом даного виду вогнетриву, тобто в'язкістю розплаву, що утворився при цих температурах.

Температура деформації полікристалічної кераміки з чистих оксидів, що не містить помітних кількостей склоподібної фази, повинна наближатися до температури її плавлення, оскільки обумовлюється пластичною деформацією кристалічної речовини, яку вона містить. Ця пластична деформація при прийнятих у випробуванні швидкостях нагріву і порівняно невеликому навантаженні (0,2 МПа) має зазвичай невеликі величини. Хоча границя зерен чистої полікристалічної кераміки відрізняється від самого зерна менш впорядкованою будовою, ковзання по границях зерен є лише одним із нерозв'язаних механізмів пластичної деформації. Щільне сполучення на границях зерен, які не мають склоподібних легкоплавких прошарків, обумовлює підвищення температур деформації. Наведені в таблиці 2.1 відповідно

температури плавлення та деформації ряду спечених керамік з чистих оксидів підтверджують це.

Таблиця 2.1 – Температура плавлення та початку деформації спеченої кераміки з чистих оксидів

Оксид, сполука	Температура, °C		Інтервал, °C
	плавлення	початок деформації	
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,	1 910	1 760	150
Al_2O_3	2 050	1 900	150
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2 130	1 920	210
BeO	2 580	2 380	200
ZrO_2 (стабілізований)	2 600	2 280	320
MgO	2 800	2 300	500

Для сполук, що мають більш низькі температури плавлення (Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), ці розбіжності знаходяться в межах 150–200 °C, для оксидів з більш високими температурами плавлення (MgO , ZrO_2) – 300–500 °C. Для кераміки з підвищеною пористістю близько 15–20 % температура розм'якшення, яка обумовлена пластичною деформацією кристалічної речовини, суттєво не змінюється. Це пов'язано в першу чергу з тим, що невеликим є час накопичення пластичної деформації.

Інакше виражається відповідність між температурами деформації і розплавлення або вогнетривкістю кераміки, що містить склоподібну фазу. Перехід цієї фази у в'язку рідину при значно нижчих температурах, ніж температури пластичної деформації кристалічної фази, значно відбивається на розглянутому інтервалі між температурами деформації та розплавлення (вогнетривкістю). Керамічні матеріали, які виготовлені з природної забрудненої різними домішками сировини, завжди містять ту чи іншу кількість склоподібної фази. Хімічний склад цієї фази обумовлюється як мінералогічним складом домішок, так і основною кристалічною фазою, що складає матеріал і частково входить в склоподібну фазу. Чим більша кількість рідини, що утворюється, чим менше її в'язкість, тим більшою мірою знижується температура деформації

виробів у порівнянні з їх вогнетривкістю. Велике значення має і характер будови кристалічної фази. Взаємне зрощування зерен основної кристалічної фази підвищує температуру деформації, паралізуючи шкідливий вплив обмеженої кількості рідкої фази.

Великого значення набуває здатність рідкої фази, що утворюється, до змочування кристалічної фази. При незадовільній змочуваності рекристалізація при високих температурах випалу сприяє зрощуванню окремих кристалів. Змочуваність викликає обволікання кристалів рідинною плівкою, що перешкоджає їх зрощенню. З термодинамічних позицій цей процес пояснюється прагненням системи до зменшення вільної енергії. Найбільш наочно зв'язок температури деформації з характером кристалізації основної твердої фази проявляється в динасових вогнетривах. Незадовільна змочуваність кристалічного кремнезему кальцій-кремнеземистим розплавом дає можливість утворенню прямого зв'язку – зрощення кристалів кристобаліту та тридиміту. Таке зрощення кристалів утворює як би кристалічний скелет, який і обумовлює високі температури деформації. Температура початку розм'якшення і 4 % деформації у динасу лежать в межах 1 650–1 670 °С, а вогнетривкість – 1 730 °С (температура плавлення 1 728 °С). Таким чином, розрив між температурою розм'якшення та вогнетривкістю (або плавлення) становить 60–70 °С.

По-іншому поведуться при нагріванні периклазові вироби, що містять близько 92 % MgO і мають вогнетривкість вище 2 300 °С. Основну частину цих вогнетривів (близько 90 %) становить периклаз (MgO). Кількість легкоплавких кристалічних утворень, переважно силікатів (монтічеліт – CaO·MgO·SiO₂) і склоподібної фази, досягає 8–10 %. Однак периклаз при рекристалізації і зростанні кристалів не дає кристалічного зростку у виробах, а являє собою роз'єднані агрегати, зцементовані між собою легкоплавким прошарком. Плавлення та розм'якшення цього прошарку викликає деформацію виробів. Тому температура деформації магнезиту становить близько 1 550 °С. Отже, розбіжність між вогнетривкістю та температурою деформації досягає більше

700 °C. Зменшуючи кількість легкоплавкого прошарку, викликаючи в ньому утворення кристалічних сполук високої вогнетривкості (наприклад, шпінелі при додаванні Al_2O_3) і цим збільшуючи її в'язкість, можна підвищити температуру розм'якшення магнезиту. Як зазначалося вище, температура деформації кераміки з чистого периклазу, що містить незначну кількість рідкої фази, знаходиться близько 2 300 °C.

Величина цього зниження залежить від хімічного складу плавнів і їх поєднання. Значне зниження температури розм'якшення викликають плавні, що збільшують кількість рідкої фази і зменшують її в'язкість. Для шамотних виробів таким шкідливим оксидом є Na_2O , а також CaO і MgO , для динасу – Al_2O_3 , для периклазу – SiO_2 (в присутності CaO). Введення оксидів, що є мінералізаторами, тобто, що поліпшують процес кристалізації основної кристалічної фази, підвищує температуру початку розм'якшення кераміки.

Температуру деформації вогнетривких матеріалів під навантаженням 0,2 МПа визначають при безперервному та рівномірному нагріванні із заданою швидкістю 4–5 °C за 1 хв. Реєструються такі температури: початку розм'якшення (відповідне стиснення зразка висотою 50 мм на 0,3 мм), 4 % і 40 % стиснення. Зразком є циліндр діаметром 36 мм і висотою 50 мм. При збільшенні тривалості нагріву та підвищенні навантаження більше 0,2 МПа температура деформації знижується. Прийнято вважати, що граничні температури служби ненавантаженого вогнетривкого матеріалу лежать між точками початку розм'якшення і 4 % стиснення. Однак нетривалість цього випробування не дозволяє оцінити тривалого впливу високої температури на вогнетривкий матеріал, особливо якщо при первісному випалюванні в ньому не досягнуто, як це зазвичай і буває, рівноважного стану.

Температура деформації типових різновидів вогнетривких виробів і криві цих деформацій наведені в таблиці 2.2 і на рисунку 2.1.

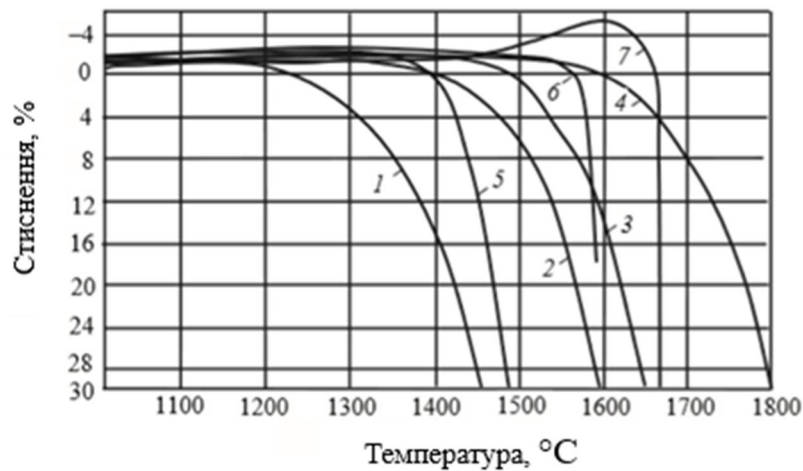


Рисунок 2.1 – Температура деформації різних промислових вогнетривів:

1 – шамотний, клас В; 2 – шамотний, клас А; 3 – каоліновий; 4 – мулітові (70 % Al_2O_3);
5 – напівкислі; 6 – периклазовий (92 % MgO); 7 – динасовий

Таблиця 2.2 – Початок деформації різних вогнетривких матеріалів під навантаженням 0,2 МПа

Вогнетрив	Деформація		
	Початок розм'якшення, °C	4 %	40 %
Шамотний ШВ	1 250	1 310	1 480
ША (Al_2O_3 – 40 %)	1 400	1 470	1 600
Каоліновий (Al_2O_3 – 70 %)	1 450	1 550	1 650
Мулітовий	1 600	1 660	1 800
Напівкислий	1 400	1 430	1 500
Периклазовий (MgO – 92 %)	1 550	–	1 580
Динасовий	1660	–	1 670

Іноді характеризуються температури розтягування та вигину вогнетривких виробів при постійному навантаженні 0,1–0,2 МПа. За окремим визначенням для глин, що містять 40 % Al_2O_3 , ці температури знаходяться в інтервалі 1 600–1 700 °C і для глини з 35 % Al_2O_3 – близько 1 600 °C, тобто дуже близькі до температури повної деформації в 40 %.

2.2 Повзучість

Тривала дія високих температур на вогнетривку кераміку, що знаходиться в напруженому стані, викликає її незворотну пластичну деформацію – *повзучість*. При цьому деформація одного структурного елементу супроводжується узгодженою деформацією прилеглих елементів без порушення цілісності матеріалу. Повзучість є термічно активованим процесом, для його протікання необхідним є подолання певного енергетичного бар'єру, при якому переміщення атомів обумовлюється відмінністю в хімічному потенціалі окремих ділянок кристалічного зерна. Цей градієнт потенціалу, в свою чергу, обумовлюється відмінністю в концентрації дефектів кристалічної решітки. Дослідження механізмів, що описують повзучість твердого тіла, встановлюють прямий зв'язок з дефектами її кристалічної решітки. Пластична деформація полікристалічного тіла пов'язана з ковзанням дислокацій і їх переповзанням з однієї площини ковзання в іншу. Цей механізм деформації, що спостерігається переважно при великій нарузі та при порівняно невисоких температурах, характерний для металів. При високих температурах, мабуть, більш характерним є механізм дифузійної повзучості, який полягає в тому, що потік атомів рухається від границь зерна, які зазнали напруження стискання, до границь зерен, що знаходяться в умовах напруг, що розтягують. Нарешті, для полікристалічних керамічних матеріалів характерний механізм повзучості, пов'язаний з *в'язкою течією по границях зерен*. Аморфізований характер границі зерен, обумовлений різко вираженим розупорядкуванням їх кристалічної будови, і визначає їх здатність до текучості в разі застосування напруг. Збільшення розмірів кристалів, що веде за собою до скорочення протяжності границі зерен, зменшує швидкість повзучості. Наявність легкоплавких домішок в кераміці, що концентруються на границі зерен, навпаки, викликає різке збільшення швидкості повзучості.

Експериментальні дані встановлюють наступну залежність швидкості повзучості від розміру зерен:

$$\bar{\varepsilon} = d^n, \quad (2.1)$$

де величина n близька до 2 при переважанні дифузійних процесів, що протікають при порівняно високих температурах, і 1 при переважанні ковзання по границях зерен при більш низьких температурах.

Переважна роль дифузійних процесів в механізмі високотемпературної повзучості полікристалічної кераміки обумовлює прямий зв'язок швидкості повзучості з наявністю дефектів в решітці основних кристалічних фаз, що складають дану кераміку. До таких дефектів в першу чергу відносяться відхилення від стехіометрії, домішки, термічно рівноважні вакансії та інше. Величина пластичної деформації або її швидкість при певних поєднаннях напруги та температури в багатьох випадках є досить важливою характеристикою, реально оцінює можливі умови експлуатації кераміки в якості конструкційного високотемпературного матеріалу.

Будь-який матеріал, в тому числі і кераміка, на початкових стадіях навантаження зазнає пружну деформацію. Крихкі матеріали, до яких відноситься і кераміка, мають незначну величину пружної деформації, яка при подальшому збільшенні напруги змінюється руйнуванням матеріалу, зазнаючи при цьому помітної пластичної деформації. При високих температурах це положення змінюється: кераміка набуває здатності до пластичної деформації. Рисунок 2.2 ілюструє окремі стадії деформації кераміки за часом в умовах постійної напруги та одночасного нагріву.

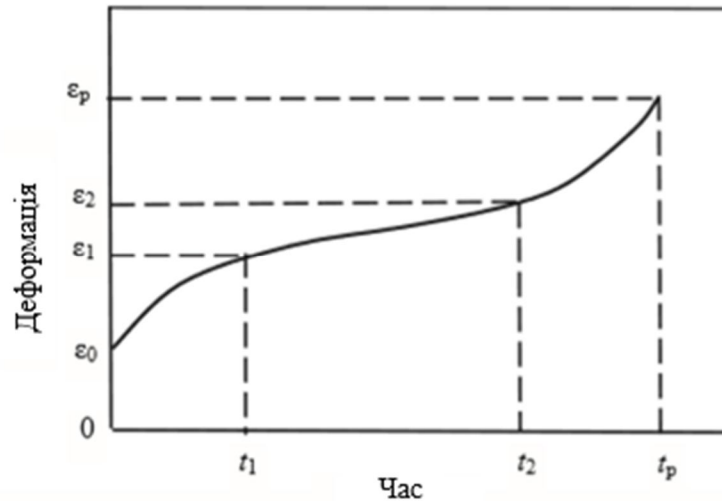


Рисунок 2.2 – Крива величини деформації за часом при нагріванні і напрузі:

ε_0 – межа текучості;

$\varepsilon_0 - \varepsilon_1$ – нестала перша повзучість;

$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ – друга повзучість, що встановилася;

$\varepsilon_2 - \varepsilon_p$ – короткочасна третя повзучість;

ε_p – руйнування

Повзучість матеріалів, в тому числі і керамічних, характеризують за швидкістю деформації в період сталої повзучості або за величиною деформації за певний період часу. Для керамічних матеріалів повзучість зазвичай визначають при високих температурах (1 500–1 800 °С) і порівняно невеликих напругах (1–10 МПа).

Швидкість повзучості за емпіричним законом прийнято виражати таким рівнянням:

$$\bar{\varepsilon} = S \cdot (Q / RT) \cdot \sigma^n, \quad (2.2)$$

де $\bar{\varepsilon}$ – швидкість повзучості; S – структурний фактор; Q – енергія активації; R – газова стала; T – температура, К; σ – напруга; n – *const*, і в зазначених умовах значення зазвичай близько до 1–2.

Величину швидкості повзучості можна визначати при усіх видах напруженого стану (розтягнення, вигин, зсув і стиснення). Складність отримання

керамічних зразків для визначення деформації при розтягуванні і зсуві примушує користуватися більшою мірою деформацією вигину (чистий вигин при навантаженні в чотирьох точках). Використання для цих цілей стиснення має труднощі, оскільки пластична деформація при цьому маскується побічними явищами – додатковим спіканням, зміною перетину та малими додатними для відліку величинами деформації. Відома складність як методики визначення повзучості кераміки, що вимагає високих температур, так і необхідної для цього спеціальної апаратури, пояснює відсутність широких експериментальних даних з цієї вельми важливої властивості. Однак в останні роки почалося широке використання кераміки, головним чином, з чистих оксидів, що призначається для експлуатації в якості високотемпературного конструкційного матеріалу, викликало інтерес до вивчення повзучості. Нижче наведені деякі дані повзучості кераміки при чистому вигині (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Швидкість деформації (повзучості) кераміки з чистих Al_2O_3 та MgO залежно від розміру зерен

Матеріал	Температура, °C	Навантаження, σ , МПа	Розмір зерен, мкм	$\dot{\epsilon} \cdot 10^3$ мм/мм·год
Al_2O_3	1 650	2,5	5–10	7,5
			20–30	0,35
			100–120	0,04
MgO	1 400	10	10	2,9
			60–70	0,1
			90–100	0,016

2.3 Тривала міцність. Випаровування

Логічним продовженням дослідження повзучості конструкційної кераміки є визначення її тривалої міцності, тобто часу, при якому відбувається перехід від 2-ї до 3-ї стадії повзучості, що супроводжується руйнуванням матеріалу. Для оцінки здатності конструкційної кераміки витримувати навантаження в період її

пластичної деформації без руйнування і є визначення тривалої міцності. Орієнтовно цей показник виражається ступеневою функцією:

$$\tau = \frac{A}{\varepsilon \cdot n}, \quad (2.3)$$

де τ – тривала міцність при згині; ε – швидкість деформації; A – коефіцієнт, що залежить від умов проведення випробувань; n – показник, який коливається в межах 1,5–3,0.

На основі встановленої функціональної залежності тривалої міцності від температури та напруги шляхом екстраполяції можна оцінити реальний час служби даної кераміки в певних умовах.

При досить високих температурах (зазвичай вище 1 600–1 800 °С) керамічні матеріали залежно від їх природи починають випаровуватися, втрачати свою масу. У зв'язку з тим, що в сучасній техніці такі температури є звичайними для служби конструкційних і футерувальних матеріалів, величина *випаровуваності* даного виду кераміки стає важливою її робочою характеристикою. Випаровування кераміки без урахування впливу газової фази визначають шляхом вимірювання втрати маси випробуваного зразку при ізотермічному або при безперервно зростаючому при температурі нагріванні в вакуумі, інертному газі та повітряному середовищі.

Фазовий склад речовини, що випаровується, характер її дисоціації зазвичай визначають методом мас-спектрометрії. Величина випаровування найважливіших видів вогнетривкої і технічної кераміки при різних температурах, що визначена шляхом безперервного зважування, приведена в таблицях 2.4 і 2.5. Величину випаровуваності відносять до сумарної поверхні випробуваного зразку. При збільшенні відкритої пористості випаровуваність відповідно зростає.

Таблиця 2.4 – Швидкість випаровування промислових вогнетривів при 1 600 °С у вакуумі (10^{-4} мм рт. ст.)

Вогнетрив	Уявна пористість, %	Швидкість випаровування, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot 10^6$
Шамотний	16	1,4
Каоліновий	13	1,0
Мулітовий	16	0,25
Периклазовий	22	8,0
	12	3,0
Хромітопериклазовий	22	3,5

Таблиця 2.5 – Швидкість випаровування технічно чистої кераміки (сума домішок приблизно 0,2–0,3 %) $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot 10^8$

Кераміка	Істинна пористість, %	Температура випаровування, °С	Випаровування	
			в вакуумі 10^{-4} мм рт. ст.	на повітрі
Мулітова	5	1 600	2	2
		1 700	7,2	4
Періклазова	6	1 600	5	1,6
		1 700	60	4
Корундова	4	1 800	8,2	–

Процес випаровування обумовлюється тим, що з підвищенням температури збільшуються амплітуда та частота коливання атомів, і вони можуть забезпечувати таку кількість теплової енергії, яка відриває їх від поверхні матеріалу, і вони відносяться в газовий простір. Відірвані атоми або їх комплекси можуть зберігатися в навколишньому газовому середовищі та конденсуватися на холодних частинах простору, що нагрівається. Одночасно може також відбуватися часткова або повна дисоціація молекул, їх конденсація або взаємодія з поверхнею оточуючих матеріалів як в гарячих, так і в більш холодних зонах простору, що обігрівається. Така дисоціація молекул кераміки, що випаровуються з оксидів, має вирішальний вплив на службу нагрівачів з тугоплавких металів у вакуумній печі. Утворення атомарного кисню при певних температурах викликає енергійне окиснення нагрівачів з W, Mo, Nb і Ta. У більшості випадків при цьому утворюються легколетючі оксиди, внаслідок чого нагрівач випаровується та піддається корозії. Той же процес, але в меншій мірі,

відбувається і з металевими екранами. Таким чином, випаровування та дисоціація керамічних матеріалів сприяє окисненню і випаровуванню тугоплавких металів. Оксиди цих металів і сам метал, що утворюється з його оксидів за реакціями диспропорціонування (наприклад, $3\text{WO}_2 = 2\text{WO}_3 + \text{W}$), є кородуючим матеріалом для вогнетривких керамічних конструкцій і футеровок, що викликає їх руйнування.

Випаровування кераміки з оксидів металів, що використовуються в якості високовогнетривких конструкційних і футерувальних матеріалів, знаходиться в прямій залежності від пружності їх парів при даній температурі. Ці величини пружності парів для різних оксидів з тією або іншою точністю визначені. Але конкретної величини випаровуваності за пружністю пару можуть бути підраховані з достатньою точністю лише для умов високого вакууму, хоча і в цих умовах конденсація та утворення нових сполук можуть порушити умови «чистого випаровування». В інертному газі і, особливо, в повітряному середовищі ці закономірності порушуються в зв'язку з високим парціальним тиском кисню. Особливо проявляється вплив парціального тиску кисню на випаровуваність оксидів, схильних до дисоціації. Наприклад, з числа оксидів вищої вогнетривкості особливо високою пружністю пару характеризується MgO . Кераміка на основі MgO активно випаровується в звичайному вакуумі (10^{-4} мм рт. ст.) вже при 1 800–1 900 °С у повітряному середовищі таке випаровування настає при більш високих температурах ($\approx 2\ 000$ – $2\ 100$ °С). Висока пружність пару SiO_2 обумовлює значну швидкість випаровування кераміки, що містить SiO_2 , як у вільній, так і у склоподібній фазі. Тому домішки кремнезему в кераміці з чистих оксидів зазвичай випаровуються в першу чергу. Міцно зв'язаний SiO_2 , наприклад, в муліті ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) не схильний до такого прискореного випаровування.

2.4 Сталість об'єму при високих температурах

Це властивість кераміки характерна тільки для вогнетривких матеріалів, які призначені для тривалої експлуатації при високих температурах. Тривала служба кераміки при високих температурах викликає подальшу зміну фазового складу, перекристалізацію та додаткове спікання. Під впливом цих змін зменшується або збільшується об'єм виробів, тобто відбувається їх додаткова усадка або розширення. Таким чином, *додатковим лінійним зсіданням* або *збільшенням* керамічних виробів називають незворотні зміни їх лінійних розмірів в результаті повторного тривалого нагрівання при високих температурах. У результаті великого додаткового ущільнення вогнетривких виробів можуть розкриватися шви кладки. Це знижує щільність, шлакостійкість і термічну стійкість футеровки, викликає осідання склепінь й стін і призводить до передчасного їх руйнування.

Особливо негативно позначається ущільнення вогнетривів в склепіннях печей. Додаткове ущільнення може викликати провисання та обвал склепінь, незважаючи на достатню будівельну міцність вогнетривкого матеріалу, з якого він викладений. Незначне додаткове розширення вогнетривких виробів може позитивно позначатися на стійкості кладки, особливо в склепіннях печей. Але надмірне розширення викликає спучування зводу, порушення його геометричної форми та рівномірності розподілу напруг. У результаті можливий обвал склепіння. Тому сталість об'єму вогнетривких виробів при високих температурах поряд з їх будівельною міцністю є необхідною умовою, що забезпечує їх надійну службу в несучих конструкціях промислових печей та топок.

Значна частина керамічних виробів під впливом високих температур зсідається в результаті спікання, що призводить до їх додаткового осідання. Зсідання відбувається, перш за все, під дією сил поверхневого натягу рідкої фази, що утворюється, та викликають її перерозподіл і взаємне зближення твердих

частинок матеріалу. Зсідання виникає при тривалому впливі високих температур при подальшій кристалізації основної кристалічної фази, якщо це новоутворення має більшу щільність, ніж вихідний матеріал. Таке зсідання може відбуватися в високоглиноземистій кераміці: перекристалізація γ -глинозему (щільність 3 470 кг/м³) в α -глинозем (щільність 4 000 кг/м³) викликає додаткове ущільнення матеріалу. Зсідається і більшість вогнетривких виробів – периклазових, шамотних і ін.

У деяких вогнетривів спостерігається додатковий ріст (об'ємне збільшення), який пов'язаний з тим, що при перекристалізації відбувається зменшення щільності речовини, яка знову утворюється. Типовим представником таких матеріалів є динас. При перекристалізації кварцу, що не перейшов під час випалу в тридиміт і кристобаліт, щільність його зменшується від 2 650 кг/м³ до 2 300–2 320 кг/м³, що викликає додатковий ріст виробу. З аналогічних причин додаткове збільшення мають вироби з мінералів силіманітової групи, напівкислі вогнетриви, корундові на глиняній зв'язці.

Керамічні вироби, що містять значну кількість склоподібної речовини, до яких в першу чергу відносять алюмосилікатні, при значному перегріві іноді розширюються і спучуються. Зазвичай це розширення матеріалу, що розм'якшується, не має нічого спільного з розглянутими вище властивостями. Спучування пов'язано з розширенням газоподібних продуктів, що утворюються, вихід яких з пор осклованих виробів ускладнений. Вогнетривкі вироби при температурі такого спучування знаходяться в розм'якшеному стані, і це розширення не може викликати руйнування всієї кладки.

Додаткове зсідання або збільшення об'єму вогнетривких виробів в експлуатації викликається неповнотою завершення цих процесів при випалюванні. Найбільшу сталість об'єму вогнетривких матеріалів отримують при досить високій температурі та тривалості їх випалу. Тому деякі вогнетривкі вироби (головним чином шамотні та високоглиноземисті) рекомендують випалювати при температурах, що відповідають умовам їх подальшої служби.

Проте надмірно висока температура випалу вогнетривів також недоцільна. Вона може викликати осклування та деформацію матеріалу, що зменшує термічну стійкість виробу (через осклування), і значно збільшує брак за формою та розмірами.

Додаткове зсідання може бути зменшене введенням добавок, що розширюються при випалюванні. Так, наприклад, додаванням кварцу вдається компенсувати осідання глини.

Додаткове зсідання або збільшення в об'ємі вогнетривких виробів, що позначаються знаками (–) і (+), встановлюють повторним їх випалюванням при певних температурах для кожної групи та виду виробів залежно від вимог, що ставляться до них, а також умов служби.

2.5 Питання для самоперевірки

1. Охарактеризувати короточасну міцність кераміки при температурах її експлуатації.
2. Дати визначення поняттю «температура деформації під навантаженням». Від чого вона залежить?
3. Навести температури плавлення та початку деформації спеченої кераміки з чистих оксидів.
4. Чим визначається температура деформації полікристалічної кераміки з чистих оксидів?
5. Визначити залежність температур деформації і розплавлення або вогнетривкості кераміки, що містить склоподібну фазу.
6. Навести зв'язок температури деформації з характером кристалізації основної твердої фази в динасових вогнетривах.
7. Визначити особливості температури деформації під навантаженням периклазових виробів та вплив плавнів на дану температуру.
8. Дати визначення поняттю «повзучість».

9. Який механізм повзучості характерний для полікристалічних керамічних матеріалів?

10. Навести залежність швидкості повзучості керамічних матеріалів від розміру зерен.

11. Проаналізувати криву величини деформації за часом при нагріванні та напрузі.

12. Навести емпіричний закон швидкості повзучості.

13. Розкрити поняття «тривала міцність» керамічних матеріалів та його значення в технології.

14. Оцінити важливість визначення швидкості випаровування промислових вогнетривів.

15. Визначити залежність сталості об'єму керамічних матеріалів при високих температурах.

16. З чим пов'язане об'ємне збільшення та ущільнення керамічних матеріалів при високих температурах?

3 ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

4

3.1 Вплив структури керамічних матеріалів на їх електропровідність

Подібно теплопровідності електропровідність багатофазних матеріалів (кераміка, ситали) складається з електропровідності окремих фаз, які складають багатофазну систему.

Керамічні матеріали містять такі компоненти:

- а) кристалічні фази з низькою провідністю;
- б) склоподібну фазу з помітною провідністю при високих температурах;
- в) напівпровідні фази з помітною провідністю;
- г) пори з низькою провідністю.

Керамічні матеріали виявляють два види провідності: домішкову та власну. Домішкова провідність визначається в основному природою і концентрацією чужорідних атомів. Власна провідність характеризує даний матеріал і не залежить від кількості домішок, оскільки концентрація власних носіїв струму тут значно вище концентрації таких за рахунок домішок. Тому провідність визначається лише концентрацією та рухливістю власних носіїв зарядів. Іони домішки, перш за все входять до склофази з неупорядкованою решіткою, є більш рухливими при більш низьких температурах, ніж власні носії струму діелектрика. Домішки призводять до утворення склоподібної фази між зернами, і тоді величина загальної електропровідності буде залежати від величини електропровідності кожної фази.

У переважній більшості випадків електропровідність кераміки носить іонний характер. Іони, що входять в кристалічну решітку, також знаходяться в менш упорядкованому стані в склоподібній речовині, мають певну рухливість. Вона тим менше, чим міцніше внутрішньо кристалічний зв'язок. Ті іони, які знаходяться між вузлів і в дефектних положеннях кристалічної решітки, більш рухливі. Особливо рухливі іони домішкових сполук. Іони склоподібної фази завжди більш рухливі, ніж іони кристалічної фази. Саме вони і є основним джерелом електропровідності. Великою рухливістю характеризуються іони лужних металів, особливо Na^+ і K^+ . Встановлено, що електропровідність скла в загальному випадку прямо пропорційна вмісту оксидів натрію. Тому у всіх видах електроізоляційної кераміки прагнуть звести вміст лужних оксидів до можливого мінімуму. Вона зростає при підвищенні температури.

Якщо вміст склоподібної фази значний, то прагнуть знизити електропровідність цього скла, при цьому вводять іони лужноземельних металів, що характеризуються великим розміром і таким же зарядом. Вважається, що ці великі іони гальмують рух іонів лужних металів, знижуючи тим самим електропровідність всієї системи. Така сумісна дія лужноземельних металів становить сутність так званого *ефекту нейтралізації*. Найбільш ефективний

вплив на зниження електропровідності надають іони Ca^{2+} (іонний радіус 0,104 нм) і Ba^{2+} (іонний радіус 0,138 нм). Саме тому багато видів електроізоляційної кераміки (стеатитова, мулітокорундова) містять в своєму складі BaO , що входить до склоподібної фази. Вплив пористості позначається досить значно, але при наявності ізольованих і рівномірно розподілених пор електропровідність зменшується пропорційно збільшенню пористості.

Значний вплив на електропровідність полікристалічних матеріалів мають границі зерен. Це пов'язано зі зміною середньої довжини вільного пробігу іонів або електронів між зіткненнями, які відбуваються в присутності таких границь. При іонній провідності цей пробіг має порядок міжатомних відстаней, а при електронній провідності – не більше 100–150 Å. Розсіювання на межах зерен досить мале у порівнянні з розсіюванням у кристалічній решітці (за винятком кристалів розміром менше 0,1 мкм у тонких міжкристалічних плівках). Звідси можна зробити висновок, що розмір зерен мало впливає на величину електропровідності.

Для характеристики керамічного матеріалу дуже важлива залежність його електропровідності від температури. З підвищенням температури електропровідність збільшується, оскільки рухливість іонів в результаті нагрівання зростає. Зміна електропровідності залежно від температури у різних керамічних матеріалів не однакова.

Чисто кристалічна кераміка змінює електропровідність порівняно повільно та зберігає свої електроізолюючі властивості до дуже високих температур. Для характеристики здатності кераміки до збереження ізолюючих властивостей іноді користуються умовною величиною T_E . Ця величина являє собою температуру, при якій питомий об'ємний опір дорівнює 1 МОм. T_E чистої корундової кераміки перевищує 1 000 °С, високо глиноземистої – 700–900 °С, а порцеляни – не перевищує 400 °С.

3.2 Кристалохімічні аспекти поляризації матеріалів

Діелектрична проникність кераміки відображає її здатність до поляризації. *Поляризація* являє собою процес усунення структурних елементів (електронів, атомів, іонів і ін.) кристалічної решітки зі свого нормального положення під впливом електричного поля. У результаті взаємодії із зовнішнім електричним полем відбувається порушення та перерозподіл електростатичних сил, що діють всередині кристалу, при збереженні його загальної нейтральності.

Механізм поляризації може бути різний залежно від того, які структурні елементи беруть участь в процесі поляризації. У керамічних матеріалах спостерігаються такі основні види поляризації: електронна, іонна, електронно-іонно-релаксаційна, спонтанна. Ступінь поляризації керамічного діелектрика та його здатність до поляризації в цілому складається як сума поляризацій кожного виду. Величина діелектричної проникності відображає здатність до поляризації даного виду кераміки.

Електронна поляризація є пружне зміщення центра ваги і деформація негативно зарядженої електронної хмари під впливом електричного поля. Електронна поляризація протікає практично миттєво і не по'язана з втратою енергії. Електронна поляризація для більшості видів кераміки не є характерною.

Іонна поляризація – це відносне зміщення іонів. Цей вид поляризації притаманний кераміці, що містить іонні кристали. Іонна поляризація також протікає миттєво.

Якщо ж на повернення електронів або іонів потрібний який-небудь помітний проміжок часу, то розрізняють *електронно- та іонно-релаксаційну поляризацію*. Речовини з електронно-релаксаційної поляризацією (наприклад, титановмісна кераміка) характеризується значною діелектричною проникністю.

Спонтанна поляризація представляє собою спрямовану у відношенні зовнішнього електричного поля орієнтацію електричних моментів, які розташовані хаотично в окремих областях кристала (доменах) до застосованого

електричного поля. Спонтанна поляризація пов'язана зі значним розсіюванням енергії. Особливість спонтанної поляризації полягає в нелінійній залежності діелектричної проникності від величини напруженості електричного поля та наявності максимуму при деякій температурі. Спонтанною поляризацією характеризується ряд кристалів певної структури, наприклад ВаТіО₃ та деякі інші речовини.

3.3 Питання для самоперевірки

1. Які види провідності виявляють керамічні матеріали.
2. Проаналізувати іонний характер електропровідності кераміки.
3. У чому полягає ефект нейтралізації?
4. Проаналізувати кристалохімічні аспекти поляризації матеріалів.

4 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

4.1 Методи оцінки хімічної стійкості та способи її підвищення

Різноманіття та складність процесів корозії не дозволяє виробити універсально застосовні випробування хімічної стійкості кераміки. Якщо для визначення кислотостійкості існують стандартні методи, то для випробування шлакостійкості, склостійкості та металостійкості єдиних стандартних методів немає.

Для оцінки хімічної стійкості кераміки можна використовувати зміни структури, хімічного складу або властивостей, що мали місце в результаті корозії в кераміці, в прилеглому до неї шарі агресивної речовини або в агресивній речовині.

Можна вимірювати зміну маси кераміки, її геометричних розмірів, глибину проникнення (просочення) агресивної речовини в кераміку. Розчинення

призводить до зменшення маси, а окиснення, наприклад керметів, і просочення призводять до збільшення маси. Вибірковість дифузії компонентів агресивної речовини в кераміку, склад дифузійного шару досліджують за допомогою електронного мікрозонду, лазерного мікрозонду, оже-спектроскопії, а також використовують радіоактивні та нерадіоактивні ізотопи.

Складність визначення полягає в тому, що процеси розчинення і просочення зазвичай проходять одночасно. Важливу інформацію про процес дає вивчення мікроструктури кераміки й прилеглого до неї шару агресивної речовини за допомогою оптичної та електронної мікроскопії. Іноді можна оцінити хімічну стійкість за зміною властивостей агресивної речовини та кераміки, наприклад електричної провідності, механічної міцності, деформаційних характеристик тощо.

При виборі керамічного матеріалу для конкретних умов експлуатації необхідно, щоб швидкість його розчинення була мінімальною, що досягається зазвичай при високій його чистоті. Найбільш важливими для хімічної стійкості при експлуатації кераміки, особливо вогнетривів, є процеси взаємодії з оксидними розплавами: склом, шлаками тощо. Тому важливо знати будову розплавів оксидів і залежність властивостей, які визначаються масоперенесенням, в розплаві (дифузія, електрична провідність, в'язкість тощо) від їх хімічного складу.

Отже, найбільш ефективним способом підвищення хімічної стійкості кераміки є збільшення її щільності та підвищення чистоти вихідних речовин. При цьому хімічну стійкість треба розглядати в комплексі з іншими її експлуатаційними та фізико-хімічними властивостями. Підвищення щільності кераміки часто досягають при використанні спеціальних добавок. Важливо, щоб ці добавки не знижували хімічну стійкість і не знецінювали вплив підвищення щільності. Крім того, підвищення щільності може зменшити термостійкість кераміки. Підвищення чистоти вихідної сировини збільшує вартість виробів і вимагає більш високих температур для їх випалу. Іноді можливе використання спеціальних добавок, що перекривають систему відкритих пор або погіршують

змочування їх поверхні, або добавок, що підвищують хімічну стійкість на границі зерен. В кінцевому підсумку брати до уваги треба різні фактори, з урахуванням економічних та технологічних факторів, і обирати оптимальний варіант.

4.2 Забезпечення радіаційної стійкості керамічних та скломатеріалів та галузі їх застосування

Широкого розповсюдження набули радіаційностійкі керамічні та скломатеріали при твердінні рідких радіоактивних відходів (РАВ) високої активності – силування та введення в керамічні форми.

Переваги склокераміки: одноетапність технологічного режиму приготування. Енергоємність і складність технології кераміки робить її приготування більш вартісним. Однак високий ступінь включення відходів у кераміку, що перевищує його для скла в три рази, залишає питання про економічність всього процесу, включаючи захоронення, відкритим.

Скло менш чутливе до змін складу в потоках відходів. Так, боросилікатне скло допускає зміни за вмістом Fe, Al, Mn, Ca та Ni в 2–3 рази без значного зниження вилуговування. Склокерамічна форма відходів є перспективною, оскільки дозволяє знизити температуру твердіння, підвищити гнучкість форми до змін у складі відходів, зберігаючи при цьому високу стійкість. Тільки включення радіоактивних відходів у тверді матриці за умови отримання монолітної структури забезпечує надійний захист навколишнього середовища.

Перевагою кераміки є її термодинамічна стабільність і більш висока гідротермальна та радіаційна стійкість, особливо у відношенні актинідів. Однак використання кераміки в якості форми відходів обмежується їх складом, наприклад, у відношенні вмісту кремнію внаслідок утворення склофази, і невеликою кількістю кристалічних структур, здатних адаптуватися до композиційних змін.

Не враховуючи те, що кераміка краща за скло у відношенні термічної і механічної стабільності, ці показники для скла достатньо високі, для того щоб воно було придатною формою для безпечного включення радіонуклідів. Для різних радіонуклідів оптимальними є різні форми твердіння. Так, по відношенню до цезію кращі характеристики має скло з високим вмістом кремнезему, а урану – кераміка. Цементи краще утримують кремній, а склокераміка – кальцій.

Поряд з осклуванням РАВ розвивають й інші методи твердіння відходів, призначених для отримання термодинамічно більш стійких матеріалів, ніж скло, здатних зберігати тривалий час механічну міцність і хімічну стійкість. До таких нових форм відходів відносяться склокераміка, кермети, вітромет і різні види мінералоподібної кераміки – суперкальцинати, сінорок та ін.

Термічним способом і методом пресування при високій температурі і тиску неорганічних іонообмінних матеріалів з адсорбованими з розчину РАВ радіонуклідами отримують високоміцні керамічні продукти. Для підвищення безпечності зберігання гранул кальциту або кульок скла пропонують включати їх до різних матриць або покривати оболонками з піролітичного вуглецю, металу, карбїду кремнію.

Ідея, покладена в основу іммобілізації різних РАВ у склокераміку або кераміку, заснована на використанні стійких у земній корі мінералів, основна маса яких досить добре вивчена. При отриманні керамічної форми використовується пресування при високій температурі відходів кальцитів, при якій відбувається синтез кристалічних сполук. Іони радіонуклідів включаються в кристалічну решітку у вигляді твердих розчинів, які термодинамічно стійкі в умовах захоронення. При іммобілізації відходів в однофазну склокераміку в якості матриць застосовують радіологічні інертні матеріали: кремнезем, глинозем, α -кварц, муліт, рутил, полуцит, цеоліт, польовий шпат, апатит, сфен.

Як альтернатива склу, розроблена концепція багатофазної керамічної форми, отриманої шляхом гарячого пресування кальцинованих відходів з хімічними добавками. Використовується кераміка або склокераміка, що варіює

складності із бажаною стійкістю для включення відходів з різними властивостями та складом.

До сьогодні велика увага приділяється включенню високоактивних відходів, які містять трансуранові рідкоземельні елементи, в титановмісну кераміку. В усіх випадках головним компонентом є TiO_2 з меншою кількістю інших оксидів (звичайна комбінація CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 і BaO), які додаються для підтримки кристалізації фаз, що включають радіоактивні елементи. Широке розповсюдження отримала високостійка багатофазна кераміка, яка отримала назву «сінрок» (штучна скеля). Основними кристалічними фазами цієї кераміки, яка включає радіоактивні елементи, є голандіт ($\text{Ba}_{1,14}\text{Al}_{2,28}\text{Ti}_{5,71}\text{O}_{16}$ гексагональної структури), перовскіт (CaTiO_3 з домішками Nb, Th, Fe, Na, Sr, Al, моноклінної (псевдокубічної) сингонії і каркасної структури), цирконоліт ($\text{Ca}(\text{Zr,U})(\text{Ti,Al})_2\text{O}_7$ моноклінної сингонії) і сфен (CaTiSiO_5 острівної структури). Керамічні форми при щільності 4 г/см^3 дозволяють включати до них 50–65 % відходів за масою, що значно більше, ніж скло. Відносна кристалохімічна змінність керамічних форм відходів дозволяє створювати кераміку та склокераміку найбільш ефективного складу. Більш того, кераміка допускає гнучкість у відношенні композиційних змін в одному потоці відходів. Гідротермальна та радіаційна стійкість окремих мінеральних фаз забезпечує довготривалу стійкість керамічної форми відходів. Так, у відношенні вилуговування актиноїдів кераміка сінроку декілька разів більш стійка, ніж боросилікатне скло. Затвердіння трансплутонієвих рідкоземельних елементів інколи проводять в однофазну кераміку й металокераміку (наприклад, в кераміку, із діоксиду цирконію, стабілізованого оксидами ітрію).

При оскльованні радіоактивних відходів велике значення має вибір ефективних добавок, серед яких найкращими є відходи виробництва та гірські породи, зокрема базальт. Неодноразово в різних країнах проводились експерименти зоскльовання з базальтом рідких і твердих РАВ, наприклад зольних залишків та плутонійвмісних, а також надлишкового збройного плутонію. Для

імобілізації радіоактивних відходів, які містять актиніди і хлориди, використовують фосфатні стекла і композиційні матеріали, а також оскловані цеоліти.

В якості моделі ядерних відходів можуть бути використані таблетки ZrO_2 , в якості склокераміки – Mg-алюмосилікатна склокераміка (MAS). Для оптимізації параметрів спікання вводили 10 мас. % ZrO_2 . Найбільш критичним фактором для досягнення найкращого ущільнення є розмір частинок ZrO_2 і MAS. Відомі зразки стекел, які моделюють відходи з високою радіоактивністю. Основною кристалічною фазою є шпінель, кристали якої нерівномірно розподілені в об'ємі матеріалу і за розмірами.

4.3 Питання для самоперевірки

1. Навести методи оцінки хімічної стійкості керамічних матеріалів.
2. Обґрунтувати способи підвищення хімічної стійкості керамічних матеріалів.
3. Визначити ефективність використання керамічних та скломатеріалів для забезпечення радіаційної стійкості.

5 БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

5.1 Особливості мікробіологічної корозії кераміки, бетону та скломатеріалів

При сприятливих для розвитку мікроорганізмів умовах руйнування процеси починаються з перенесення їх на поверхню виробів, адсорбції,

утворення та росту мікроколоній за рахунок розростання гифів і спор, що супроводжується виділенням продуктів метаболізму та корозійним впливом.

Це найменш вивчений вид корозії бетону та залізобетону, хоча значні пошкодження бетонних споруд біохімічними процесами були зареєстровані в багатьох країнах світу.

Основними мікробіологічними руйнівниками каменю є автотрофні бактерії, які не використовують для свого розвитку органічні речовини. До цієї групи відносять нітрифікуючі (виділяють в процесі свого метаболізму азотну кислоту) і тіонові бактерії (окиснюють сполуки сірки до сірчаної кислоти), в тому числі сульфаторедуруючі, що окиснюють сірководень, тіосульфат, політіонати до сірчаної кислоти. Для міцеліальних грибів характерними метаболітами є органічні кислоти, окисно-відновні та гідролітичні ферменти.

Бактерії можуть активно впливати не тільки на кераміку, бетон, а й на сталеву арматуру та метали взагалі. Дія мікроорганізмів носить біоелектрохімічний характер. Бактеріальна деполіаризація заліза призводить до активізації процесів взаємодії сульфатів з воднем. Утворений при цьому сірководень активно зв'язується з іонами заліза, при цьому утворюється сірчисте залізо. Також утворюється вуглекислий газ, який знижує пасивність сталевих арматур та гальмує утворення захисних плівок.

Найсильніше руйнують цементний камінь і бетон нітрифікуючі бактерії. Ці бактерії здатні окиснювати сірчані сполуки господарсько-побутових стічних вод спочатку до сірководню, а потім до сірчаної кислоти, яка впливає на бетон. У бетоні за нормою повинен міститися 1 % SO_3 , в зруйнованому ж бетоні вміст SO_3 становить 42,95 %. Значно знижують міцність бетону і анаеробні азотфіксуючі бактерії, які утворюють масляну кислоту, що руйнує цементний камінь. Масляна кислота C_3H_7COOH слабка, але дисоціює на іони водню та кислотний залишок: $C_3H_7COOH \leftrightarrow H^+ + C_3H_7COO^-$.

Іони водню взаємодіють з вапном, що міститься в бетоні, і з гідросилікатами кальцію та розкладають їх, що призводить до зменшення

зчеплення між фазами цементного каменю. Уролітичні бактерії розкладають сечовину, що міститься в стічних водах, на аміак та CO_2 . У присутності вапна цементного каменю аміак NH_3 взаємодіє з сульфатами води з утворенням легкорозчинної солі $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Активність мікроорганізмів, що викликають корозію цементного каменю і бетону, залежить від умов зовнішнього середовища: температури, pH , аерації та солевмісту води й ґрунту. Бактерії та мікроби можуть бути активними як в аеробних, так і в анаеробних умовах. На поверхні колекторів і труб величина pH за рахунок дії мікроорганізмів може досягати $pH = 1$, що прискорює руйнування цементного каменю та бетону. Швидкість проникнення мікроорганізмів в глиб бетону може досягати 6,3–12,7 мм в рік.

Поверхня бетонних споруд часто обростає рослинами, які захищають бетон. Вночі рослини виділяють вуглекислий газ CO_2 , а вдень за рахунок фотосинтезу вони більшою мірою його поглинають, оберігаючи тим самим карбонатну плівку на бетоні від розчинення.

При такому розчиненні порушується рівновага між вільним CO_2 і гідрокарбонатними іонами. Аніон CO_3^{2-} взаємодіє з катіонами Ca^{2+} , утворюючи карбонат кальцію CaCO_3 , який відкладається на поверхні бетону, утворює додатковий захисний шар.

Глибокі ушкодження кераміки можуть викликати також цвілеві грибки, причому деякі з них можуть стати причиною алергічних захворювань. На відміну від бактерій вони не здатні до самостійного синтезу органічних речовин і існують за рахунок готових форм таких сполук. Тому грибки зазвичай з'являються в разі, якщо поверхня забруднена або в його структурі є органічні речовини, в тому числі і органічні модифікатори. Переважаючими є представники видів *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cephalosporum*, *Thichoderma*.

Причина руйнування кераміки грибками полягає в тому, що вони виділяють органічні кислоти, такі як лимонна та щавлева. Ці кислоти можуть утворювати з мінералами розчинні комплексні сполуки. Вплив органічних

кислот викликає зниження поверхневої міцності бетону, розпушення його зовнішнього шару, осипання штукатурки, часткове руйнування стін і стель. Утворений наліт цвілі на поверхні конструкцій значно погіршує санітарно-гігієнічний стан приміщень, їх зовнішній вигляд.

При вуглецевому голодуванні у відсутності органіки, а також при наявності в субстраті доступних джерел азоту (повітря) грибки здатні вести себе як бактерії-нітріфікатори: добувати енергію шляхом окиснення амінного і аміачного азоту до нітратів, продукуючи азотну кислоту. При контакті з деревиною, ураженою властивими їй грибками (наприклад *Serpulalacrimas*), ниткоподібні грибниці останніх переходять на вологі поверхні таких матеріалів, як бетон, кераміка, вапняк, проникаючи в їх внутрішні області.

Особливості біокорозії скломатеріалів

Силікатні стекла характеризуються достатньо високою хімічною стійкістю до мінеральних і органічних кислот та їх солей та стійкістю до біокорозії. Для фосфатних стекол характерною є втрата маси від 0,4 % до повного руйнування. Цинквмісні стекла є хімічно нестійкими в умовах вологого клімату. Для скломатеріалів спостерігається протікання біокорозії шляхом асиміляційної біодеградації за рахунок вмісту у їх складі елементів С, Н, Р, О, S, які необхідні для живлення біоагентів. Поряд з руйнуванням структури матеріалів розмноження грибів та водоростей на їх поверхні сприяє розвитку та поширенню небезпечних вірусів і бактерій.

Проблема біокорозії оптичних стекол стоїть дуже гостро ще з початку ХІХ сторіччя внаслідок стрімкої втрати ними прозорості при контакті з продуктами метаболізму грибів та виходу з ладу вартісного обладнання. Джерелом живлення та енергетичним матеріалом для мікроорганізмів є незначні органічні забруднення у вигляді частинок пилу, жиру, мастил тощо на поверхні стекол. Мікрофлора на поверхні оптичних приладів представлена в основному пліснявими грибами: *Aspergillus penicilloides* і *Aspergillus tonophilus*, які здатні рости на сухому склі, отримуючи необхідну вологу з повітря. Гіфи міцелію

поглинають з атмосфери значну кількість вологи, яка утворює крапельний наліт та викликає значне світлорозсіювання матеріалу. Ступінь пошкодження скла залежить від кислотостійкості скла та тривалості впливу грибів. Це вказує на необхідність створення скломатеріалів, стійких до дії різних біоагентів, для захисту матеріалів від біокорозії та біоцидним захистом місць загального та спеціального користування.

5.2 Способи захисту від біокорозії керамічних та скломатеріалів

Вторинний захист керамічних матеріалів та цементів з боку безпосереднього впливу агресивного середовища передбачається наступними методами:

- лакофарбовим покриттям – під дією газоподібних і твердих середовищ;
- обклеювальними покриттями – під дією рідких середовищ, в ґрунтах, як непроникного підшару в облицювальних покриттях;
- облицювальними покриттями, в тому числі з полімербетонів – при дії рідких середовищ, в ґрунтах, в якості захисту від механічних пошкоджень обклеювального покриття;
- просоченням, ущільнюючими хімічно стійкими матеріалами – при дії рідких засобів, в ґрунтах;
- гідрофобізацією – при періодичному зволоженні водою або атмосферними опадами, утворенні конденсату, як обробки поверхні до нанесення шару ґрунтовки під лакофарбові покриття.

На сьогодні за співвідношенням ефективності та вартості перевага віддається покриттям на основі лакофарбових матеріалів, по довговічності, надійності та універсальності – поліуретановим.

Найбільш поширеною формою захисту мінеральних поверхонь від атмосферних явищ в цілому і від корозійних процесів зокрема є бар'єрний захист: застосування різних покриттів і поверхневих просочувальних матеріалів.

Ефективними матеріалами, що характеризуються високими атмосферо-, тепло- і морозостійкістю, є композиції на основі кремнійорганічних сполук (КОС).

Один з перспективних методів підвищення довговічності залізобетонних конструкцій, що працюють в агресивних ґрунтових середовищах, є застосування просочувальної ізоляції бетону, сутність якої полягає в заповненні пор бетону матеріалом, що різко знижує його проникність, а також надає бетону гідрофобні властивості.

Застосування хімічно активних покриттів. Все більшого значення в останнє десятиліття набувають технології створення хімічно активних покриттів, дія яких відбувається на границі «покриття – повітря». Хімічно активні функціональні покриття можуть працювати за різними механізмами. Активна (реакційна) зона може бути розташована безпосередньо на границі «покриття – повітря» або вони можуть бути розташовані поблизу приграничного шару. Якщо потрібно, енергія постачається з зовнішніх джерел (наприклад, сонячного світла, або тепла). Продукти реакції можуть бути видалені з поверхні або шляхом природної дії (вітру або опадів) або механічно.

Каталітичні покриття діють за допомогою каталізатора, закріпленого на (або поруч) поверхні покриття. Хімічна реакція має місце, коли реагент надходить з довкілля, змочується або абсорбується поверхнею. Каталітичні покриття, як правило, містять каталізатор (наприклад, TiO_2), який може бути верхнім шаром композиційного покриття. Дана схема частіше використовується для покриттів-деструкторів забруднень.

Використання фотокаталітичних компонентів доцільно в складі поверхневих шарів будівельних матеріалів для зовнішньої обробки. У поєднанні зі світлом забруднювачі окиснюються в присутності фотокаталізатора та видаляються з поверхні матеріалу дощем або змиваються водою.

Самоочисні покриття характеризуються так званим «ефектом лотоса», коли особлива морфологія та гідрофобність поверхні запобігають тісному контакту забруднюючих частинок з поверхнею настільки, що сили адгезії не

можуть бути задіяні. Функціональність покриття з контрольованою ерозією заснована на видаленні забруднюючих речовин з поверхні спільно з частиною поверхні самого покриття, яке руйнується, розчиняється, або піддається іншим фізичним або хімічним процесам, і перетворюється на речовину, яка легко видалається. Такі механізми реалізуються в покриттях, які самі поліруються, та в протиобростаючих покриттях.

Покриття, що видаляють забруднення, реалізують найбільш складний підхід у створенні очисних покриттів, засновані на можливості спонтанного хімічного або біохімічного руйнування забруднюючих речовин при контакті з відповідним чином активованою поверхнею. Наприклад, при очищенні від пилоподібних атмосферних забруднювачів окиснювальна деструкція здійснюється за допомогою колективної дії атмосферного кисню та сонячного світла, а активується за допомогою каталізатора, включеного в поверхню покриття. На практиці використовується комбінований підхід, коли відповідний каталізатор (хімічний підхід) включений в полімерну матрицю з низькою вільною поверхневою енергією (фізичний підхід). Відомі покриття, які самі поліруються на основі акрилатних сополімерів міді та цинку, які вступають в реакцію з іонами натрію в морській воді, утворюючи біоциди.

Неприлипаючі покриття з використанням фторполімерів, силікону і інших полімерів з низькою поверхневою енергією вважаються найбільш перспективними, оскільки діють без токсичних біоцидів.

Біоцидні покриття – це покриття, які містять, біоцидні агенти. Такі покриття зазвичай використовуються при забезпеченні достатньо високого фунгіцидного ефекту.

Хімічні реагенти, що викликають денатурацію протеїнів є біоцидами (як бактерициди, так і фунгіциди). За хімічним складом біоциди класифікують на:

– неорганічні сполуки (солі міді та хрому, фтористий і кремнефтористий натрій, оксиди цинку та свинцю, сулема, тощо).

– органічні сполуки: вуглеводні, галогенвуглеводні та нітросполуки (дифеніл); спирти, феноли та їх похідні (п – нітрофенол, 2-оксі-дифеніл); альдегіди, кетони, органічні кислоти та їх похідні (формальдегід); аміни, солі амінів і четвертинні амонієві сполуки (метацид, Катамін АБ); елементорганічні сполуки (мертіюлат); стануморганічні сполуки; арсенуморганічні та інші сполуки (хлорфін, оксофін); гетероциклічні сполуки (фурацилін, нітрофурилакroleїн, купроцін). З метою підвищення продуктивності та мінімізації використання біоцидів в якості носіїв біоцидів застосовують діоксид кремнію або алюмосилікат (цеоліт).

Застосування активних мінеральних добавок

При впливі агресивних середовищ у цементних бетонах знижується міцність, що призводить в деяких випадках до їх руйнування протягом малого терміну експлуатації. До теперішнього часу стійкість цементних композитів на основі біоцидних портландцементів з активними мінеральними добавками в хімічних агресивних середовищах досліджена не в повному об'ємі.

Виходячи з аналізу вітчизняної та зарубіжної літератури, а також аналізу наявних біоцидних препаратів на ринку, в якості біоцидних добавок широко використовують сірчаноокислий натрій (Na_2SO_4), фтористий натрій (NaF) та полігексаметиленгуанідинстеарат (ПГМГ-С). Також відоме застосування добавок нікелю, в тому числі сульфідів нікелю. Це дозволяє знижувати корозійне руйнування бетону, вироблене тіоновими бактеріями.

Ідентифіковано домінуючі види міксоміцетів навколо зразків, виготовлених із застосуванням біоцидних цементів, після тривалих випробувань в стандартному середовищі міцеліальних грибів. Навколо зразків на основі цементів, модифікованих сірчаноокислим натрієм спостерігається домінування видів – *Aspergillusterreus* і *Penicillium cyclopium*; модифікованих фтористим натрієм – *Aspergillusterreus*, *Penicillium cyclopium* і *Aspergillusoryzae*; модифікованих полігексаметиленгуанідинстеаратом – *Aspergillusoryzae*. При цьому не виявлено наявності найбільш небезпечного для здоров'я людини мікроміцетів (*Aspergillusniger*) навколо композитів.

Виявлено склади біоцидних цементів (мас. ч.): 1) клінкеру – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 3,5; 2) клінкеру – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 7,0; 3) клінкеру – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,6–11,2, NaF – 2,0; 4) клінкеру – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6–11,2, NaF – 2,0.

Підтверджена ефективність використання біоцидних цементних композитів з активною мінеральною добавкою в умовах впливу середовищ, характерних для бактерій і міцеліальних грибів. Встановлено, що композити на розроблених складах в широких рамках рецептурного складу виявилися більш стійкими в порівнянні з матеріалами на звичайному цементі.

Введення до складу стекол олігодинамічних елементів у вигляді оксидів або солей та спостереження впливу мікрофлори на їх стан показали, що максимальною стійкістю до ураження цвілими грибами характеризуються стекла, які містили наступні олігодинімічні оксиди, мас. %: Ag_2O – 0,25; CuO – 2,0; $\text{CdO} \leq 8,0$; As_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 3,0; $\text{ZnO} \leq 17,0$; PbO – 8,5.

Дослідження щодо культивуванню грибів на оптичних стеклах дозволило встановити вплив хімічного складу стекол на появу і ріст різноманітних мікроорганізмів на них. До складу стекол вводили «олігодинамічні» компоненти, які характеризуються бактерицидними властивостями при незначній концентрації: сполуки аргентуму та купруму, молібдену, талію, кадмію, титану та арсенуму.

5.3 Біоінертна кераміка

Впродовж тривалого часу практично єдиним керамічним матеріалом, що використовувався в медицині, була порцеляна, яка має високі естетичні характеристики. Проте опір зносу та фізико-механічні показники таких протезів у ряді випадків не задовольняють вимогам стандартів, внаслідок чого для імплантатів, які зазнають високих механічних навантажень, порцеляна

використовуватися не може. У цьому випадку з успіхом застосовуються кераміка на основі оксиду алюмінію або монокристали корунду (сапфір).

Монокристали лейкосапфіру та полікристалічні корундові матеріали – стабільні інертні оксидні керамічні матеріали, що використовуються в ортопедії, як замітники кісткової тканини, зубні протези, в щелепно-лицевій хірургії. Корундова кераміка характеризується високими трибологічними характеристиками при пересадці суглобів. Останнє досягається її високою міцністю, низьким коефіцієнтом тертя, високим опором зносу. У поєднанні з високомолекулярними полімерними матеріалами корундові кулевидні суглоби мають ряд переваг перед композиціями метал – полімер: відсутність зносу кулевидної частини суглобу; відсутність шкідливих домішок; зменшення пошкодження сполучних тканин і через менший розмір полімерних часток, що утворюються при зносі.

Одна з найважливіших проблем в технології кераміки медичного призначення на основі оксиду алюмінію – чистота вихідної сировини. Крім того, для отримання виробів, які зазнають високих експлуатаційних навантажень, необхідно використовувати порошки з точно регульованими властивостями, здатними спікатися до нульової відкритої пористості без істотної рекристалізації. Розмір кристалів в кінцевому виробі не повинен перевищувати 5 мкм, межа міцності при вигині має бути не нижче 500 МПа, критичний коефіцієнт інтенсивності напруг – не менше $7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. У процесі виготовлення кераміки необхідно сформувані однорідні заготовки, щоб на завершальному етапі отримати виріб, щільність якого близька до теоретичної. Лише з врахуванням усіх перерахованих чинників забезпечуються високі вимоги за міцністю, твердістю, стійкістю до удару, а також необхідна чистота поверхні після механічної обробки.

Властивості біоінертних матеріалів на основі особливо чистого оксиду алюмінію, які використовуються для заміни кісткової тканини, повинні відповідати міжнародному стандарту ISO 6474. У цьому стандарті всі матеріали

на основі оксиду алюмінію підрозділені на два класи – А і В. Матеріали класу А застосовують як імплантати, що витримують значні навантаження (наприклад, як поверхні суглобів). Матеріали класу В призначені для імплантатів, використання яких не пов'язане зі значним навантаженням (наприклад, в стоматології).

Новим етапом розвитку біоінертних алюмооксидних імплантатів для кісткового ендопротезування є створення монокристалу оксиду алюмінію – сапфіру. Унікальна інертність, в тому числі електролітична пасивність, біосумісність, корозійна стійкість і твердість сапфіру визначили основні області його застосування в медицині. Імплантати з сапфіру не вступають в реакцію з органічними кислотами та тканинами і за інертністю перевершують усі відомі конструкційні матеріали. Кристали корунду є діелектриками, тому у вологому середовищі організму між ними не виникає електрохімічний потенціал, вони не утворюють з іншими матеріалами гальванічні пари.

Стійкість сапфіру до будь-яких кислот і лугів порівняно вища, ніж у металів і навіть полікристалічного оксиду алюмінію. Мабуть, саме тому сапфір не змінює імунний статус пацієнта, тоді як в 73 % випадків використання металевих імплантатів (особливо у чоловіків) спостерігається імунодепресія, зміни імунореактивності та інші імунні порушення, що підвищує ймовірність післяопераційних ускладнень. На відміну від металів, електрично нейтральний сапфір не переноситься внаслідок електрохімічних реакцій в лімфатичні вузли та інші частини тіла. Імплантати зазвичай є сприятливим середовищем для росту бактерій. Дослідження адгезії *Streptococcus mutans in vivo* до поверхні сапфіру, титану, сплаву Co – Cr – Mo, ГАП і поліметилметакрилату продемонструвало мінімальні значення у сапфіра.

Однак руйнування головок з Al_2O_3 -кераміки, обумовлене її недостатньою міцністю на згин призвело до розвитку робіт зі створення протезів стегнових головок з кераміки діоксиду цирконію (ZrO_2).

Проведені Інститутом надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України спільно з Київським міським центром ендопротезування в останнє десятиріччя комплексні технологічні, трибологічні, імунологічні дослідження біоінертних кристалічних, керамічних матеріалів, дозволили визначити найбільш перспективну пару матеріалів для виготовлення шарнірної пари ендопротезів кульшових суглобів, а саме: пару сапфір – цирконієва кераміка.

Диоксид цирконію має унікальне поєднання властивостей: високої міцності, тріщиностійкості і зносостійкості, термостійкості, хімічної стійкості і стабільності до випромінювань, іонної провідності, біологічної сумісності та ін. Це визначає його широке застосування в різних галузях промисловості та дозволяє очікувати незвичайних ефектів у властивостях матеріалів на його основі при переході до наноструктурованого стану. За свої високі механічні характеристики цей матеріал отримав назву «керамічної сталі».

Конструкції з оксиду цирконію відрізняються високими механічними властивостями: високі показники міцності на вигин і тріщиностійкості до теперішнього часу значно перевищують аналогічні показники для інших використовуваних в протезуванні матеріалів. Це особливо важливо для керамічних головок, які у більшості випадків фіксуються на ніжці ендопротеза за рахунок щільної конусної посадки, внаслідок чого в голівці створюються значні розтягуючі напруги. За відсутності високого вмісту моноклінної модифікації ZrO_2 міцність при вигині ZrO_2 в кілька разів вища, ніж у Al_2O_3 , що робить його найбільш міцним матеріалом з відомих монолітних керамічних матеріалів. Тверді розчини на основі тетрагональної (t) модифікації ZrO_2 , стабілізованої Y_2O_3 , мають високі механічні властивості при підвищених температурах, але схильні до корозії в середовищі з підвищеною вологістю. У випадку стабілізації ZrO_2 оксидом церію термостабільність вища, ніж в системі з Y_2O_3 , при помітно меншій міцності. Використання суміші стабілізуючих добавок (Y_2O_3 , CeO_2) в потрібній системі допомагають подолати

високотемпературну деградацію матеріалів на основі ZrO_2 в парах води і покращують в'язкість матеріалів.

Міцність і в'язкість керамічних матеріалів залежать від розміру зерен і концентрації стабілізуючих добавок. Ці показники співвіднесені в таблиці 5.1 до вимог, встановлених Міжнародною організацією зі стандартизації (ISO).

Таблиця 5.1 – Вимоги до біокераміки на основі оксидів алюмінію та цирконію

Властивість	Кераміка на основі	
	Al_2O_3	ZrO_2
Хімічний склад	$Al_2O_3 > 97,0$ мол. %	$ZrO_2 - 97,0$ мол. %, $Y_2O_3 - 3,0$ мол. %
Щільність, г/см ³	$> 3,92$	$> 6,0$
Розмір зерна, мкм	$< 7,0$	$< 0,6$
Міцність на вигин, МПа	> 400	> 800
Параметр тріщиностійкості, МПа·м ^{1/2}	3,5	9,0–11,0

Кераміка $t-ZrO_2$ – в даний час є одним з найміцніших й інертних керамічних матеріалів. Це дозволяє використовувати її в ортопедії так само, як і кераміку на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 , при тотальному ендопротезуванні кульшового суглобу як голівку (кульового елемента) ендопротезу в парі тертя з поліетиленовими матеріалами. У порівнянні з керамікою на основі Al_2O_3 , кераміка на основі ZrO_2 відрізняється вищими значеннями міцності і в'язкості руйнування, що особливо важливо для голівки ендопротезу через напругу розтягування, яка виникає при конусній посадці голівки на ніжку ендопротезу.

Основні вимоги до керамічних матеріалів на основі $Y-TZP$, що використовується для виготовлення хірургічних імплантатів, викладені в міжнародному стандарті ISO 13356-1997. Ці матеріали мають бути, перш за все, високочистими, гомогенними за хімічним і фазовим складом, мати високу щільну, однорідну дрібнозернисту структуру, бути досить міцними.

Деякі фізико-механічні властивості розроблених в Україні матеріалів з діоксиду цирконію та сапфіра виробленого Інститутом монокристалів (Харків) наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Властивості біоінертних матеріалів, які розроблено в Україні

Характеристики	Сапфір	Y-TZP *	(Y, Ce, Hf)-TZP**
Міцність на вигин, МПа	>400	>800	850
Параметр тріщиностійкості, МПа·м ^{1/2}	3,5	>7,0–9,0	8,0–11,0
Модуль Юнга, ГПа	400,0	200,0	209,0
Вміст тетрагональної фази, %	-	>98,0	100,0
Щільність, г/см ³	3,99	6,01–6,02	6,03–6,05
Загальна пористість, %	–	0	0
Відкрита пористість, %	–	0	0
Мікротвердість, ГПа	19,4–22,0	10,0–12,0	10,0–12,0
Вміст Y ₂ O ₃ , %	–	3,0	3,0
Обробка в автоклаві	можлива		
* Розробка Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича (ІПМ), м. Київ.			
** Розробка ДФХТІ ім. А. А. Галкіна (ДонФТІ), м. Донецьк.			

5.4 Питання для самоперевірки

1. Проаналізувати особливості мікробіологічної корозії кераміки та бетону.
2. Визначити механізм мікробіологічної корозії скломатеріалів.
3. Способи захисту від біокорозії керамічних та скломатеріалів.
4. Навести ефективні біоцидні наповнювачі керамічний матеріалів.
5. Навести основні види біоінертної кераміки.
6. Провести порівняльну оцінку кераміки на основі Al₂O₃ та ZrO₂.
7. Навести основні характеристики та властивості керамічних матеріалів основі оксидів алюмінію та цирконію.
8. Проаналізувати види та властивості біоінертних матеріалів, які розроблено в Україні.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Третьяк О. В. Основи фізики напівпровідників [Електронний ресурс]: підручник: у 2 т. – Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. – Т. 1. – 338 с. – Режим доступу: ww.kspu.edu/FileDownload.ashx.
2. Салахов А. М. Современные керамические материалы [Електронний ресурс]: учебн. пособие / А. М. Салахов. – Казань : КФУ, 2016. – 407 с. – Режим доступа: https://kpfu.ru/portal/docs/F122506552/Salahov_sovremennye_keramicheskie_materialy_600dpi.pdf.
3. Технология эмали и защитных покрытий : учебное пособие / [Л. Л. Брагина и др.] ; ред.: Л. Л. Брагина, А. П. Зубехин ; Харьковский политехнический ин-т, ЮРГТУ (НПИ). – Харьков : НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
4. Саввова О. В. Сучасні технології біосумісних матеріалів для кісткового ендопротезування : монографія / О. В. Саввова, О. І. Фесенко, О. В. Бабіч, Г. К. Воронов. – Харків : НТУ «ХПИ», 2017. – 280 с.
5. Пехташева Е. Л. Биоповреждения и предохранение непищевых материалов / Е. Л. Пехташева. – М. : Мастерство, 2002. – 224 с.
6. Василенко М. И. Биоценозы поврежденных поверхностей зданий и сооружений / М. И. Василенко, Е. Н. Гончарова. – Изд-во LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 112 с.

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації
до виконання самостійних та розрахунково-графічних робіт
з навчальної дисципліни

**«СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ»**

*(для студентів 1 курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі: **САВВОВА** Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович,
ФЕСЕНКО Олексій Ігорович,
СМИРНОВА Юлія Олегівна

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 108 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3,2.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.