

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых
изделий из глинистого сырья

тема

Научный руководитель

_____ доц., канд.техн.наук

подпись, дата должность, ученая степень

Э.М Никифорова

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

М.-Ч.С.Чумбурел

инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме «Исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых изделий из глинистого сырья»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

Э.М Никифорова
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

Э.М Никифорова
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

Э.М Никифорова
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

Э.М Никифорова
инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ За-
ведующий кафедрой
 А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Чумбурел Монге-Чула Суруновна

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 15-05Б

номер

Направление (специальность) 22.03.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых изделий из глинистого сырья»

Утверждена приказом по университету № 5780/с от 30.04.2019 г.

Руководитель ВКР Э.М. Никифорова, канд.техн.наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР отчет о научно-исследовательской работе, отчет по преддипломной практике

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР

_____ Э.М. Никифорова

подпись

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

_____ М.-Ч.С.Чумбурел

подпись,

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых изделий из глинистого сырья» содержит 68 страниц текстового документа, 6 таблиц, 20 рисунков, 12 формул, 33 использованных источников.

МАЙОЛИКА, ШЛИКЕР, ГЛИНА, ШЛИКЕРНОЕ ЛИТЬЕ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ, ЭЛЕКТРОЛИТ, pH ПОКАЗАТЕЛЬ, ПЛОТНОСТЬ.

Объектом исследования являются майоликовые изделия, изготовленные из глинистого сырья методом шликерного литья в пористую форму.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых изделий из глинистого сырья.

В результате проведенной работы исследованы методы производства и свойства майоликовых изделий. Стабилизированы литейные свойства шликера. Установлены зависимости плотности и времени истечения шликера от концентрации твердой фазы в шликере, pH показателя, концентрации электролита. Изготовлены изделия, полученные методом шликерного литья.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 8 |
| 1 Литературный обзор | 9 |
| 1.1 Общие сведения о майолике | 9 |
| 1.2 Сырьевые материалы для производства майолики | 10 |
| 1.3 Методы производства майоликовых изделий и их свойства | 17 |
| 1.4 Параметры шликерного литья | 36 |
| 2 Методическая часть | 42 |
| 2.1 Подготовка сырьевых материалов | 42 |
| 2.2 Подготовка шликера | 44 |
| 2.3 Определение текучести | 45 |
| 2.4 Определение рН шликера..... | 46 |
| 2.5 Определение плотности шликера..... | 48 |
| 2.6 Обжиг готового изделия..... | 50 |
| 3 Экспериментальная часть..... | 52 |
| 3.1 Исследование свойств исходного сырья..... | 52 |
| 3.2 Влияние концентрации твердой фазы на текучесть, плотность шликера и время набора черепка..... | 52 |
| 3.3 Влияние рН показателя шликера на время его истечения..... | 58 |
| 3.4 Влияние содержания электролита на плотность и текучесть шликера..... | 61 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 66 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 67 |

ВВЕДЕНИЕ

Майолика – разновидность керамики, изготавливаемый из обожженной глины с использованием расписной глазури. Черепок майолики – пористый, а стенки готового изделия – тонкие и гладкие. Майолика – не обязательно плоская, часто ее украшают рельефным декором.

Современное керамическое производство отличается разнообразием форм изделий, высокой производительностью и низкими затратами энергии. Разнообразие форм изделий объясняется относительной легкостью формования однородной бесформенной массы (или шликера) в отличие от обработки твердого материала, как в случае камня или дерева.

Существующие методы формования керамических изделий отличаются большим многообразием. Несмотря на то, что некоторые из них (прессование) не позволяют достичь высокой однородности, а другие (холодное литье) – высокой производительности, все они успешно применяются для выпуска изделий различных форм.

Основное достоинство шликерного литья – хорошая однородность изделий, что объясняется низкой вязкостью формуемой системы и низким коэффициентом внутреннего трения, практически отсутствием внешнего трения частиц материала о форму и градиента усилий, прилагаемых к различным частицам шликера (проявляется лишь для изделий больших габаритов), большой площадью приложения формовочных усилий.

Целью выпускной квалификационной работы является отработка оптимальных литейных свойств шликеров на основе глинистого сырья Сибирского региона.

Задачи:

1. Выбор метода литья майоликовых изделий;
2. Исследование влияния концентрации твердой фазы, электролита и рН на литейные свойства шликера;
3. Получение изделий и исследование их свойств.

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о майолике

Секрет производства фарфора китайцы долгое время хранили втайне, а восхищенные иностранцы не только пытались узнать его, но и искали способ изготовления, пробуя различные составы и осваивая новые керамические техники. Одной из них стала майолика.

Это древнее искусство изготовления и украшения керамики зародилось еще несколько тысячелетий назад в Египте и соседних странах Востока. Потом, в Средние века, пришло в Европу. А в 18 веке и в России стали выпускать майоличные изделия в промышленных масштабах. Изделия из майолики всегда очень красивы и уникальны. Их приятно не только разглядывать, но и брать в руки. Майолика гладкая, прохладная и немножко рельефная [5].

Это красивое слово – итальянского происхождения. Maiolica – майолика образовалось от итальянского названия испанского острова Majorica – Майолика, в русском варианте это – остров Мальорка. Но в русской транскрипции слово майолика произносится с ударением на вторую гласную – майолика (или маёлика). Название майолика связано с Мальоркой потому, что именно через этот испанский остров в Италию и, потом, в остальную Европу попали первые майоличные произведения испано-мавританского происхождения.

Рисунок на майолику наносят прямо на сырую глазурь. А потом обжигают керамическое изделие при температуре около 1000 °С. Традиционно, краску для росписи делают на основе глазури, добавляя в нее специальные краски – окислы металлов, которые способны выдержать высокие температуры. Эти окислы металлов дают цвет – желтый, зеленый, синий и фиолетовый. В 18 веке изобрели и другой способ росписи керамики – муфельными красками, которые можно наносить на уже обожженную глазурь. Их применяют и для росписи фарфора [29].

Производство майолики в России активно развивается с 18 века. В 1724 году появился Московский завод Гребенщикова, который с 1740 года начал выпускать майолику с монохромной (однотонной) росписью. Этот год принято считать началом развития отечественного керамического производства. Первая майолика завода Гребенщикова была массивной, крупной, черепки получались желтовато – розового цвета, а эмаль – с синевато-белой. Первые майолические изделия местные художники расписывали в манере китайских и западноевропейских мастеров. Майолику делали и в мастерских в Подмоскowie – поселке Гжель [27].

1.2 Сырьевые материалы для производства майолики

Основные сырьевые материалы, используемые для изготовления керамической массы, бывают пластичными и непластичными. Пластичными материалами являются каолины, огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие глины, в том числе и пластифицирующие добавки – бентонит и др. Непластичные материалы в зависимости от характера действия подразделяются на отошающие (шамот, получаемый из огнеупорных глин и каолинов, бой обожженных изделий, кварцевый песок и др.) и плавни (полевошпат, пегматит, тальк, доломит, мел и др.), которые в сырой массе действуют как отошающие добавки.

Для изготовления керамических масс также используют добавочные материалы, которые вводятся для регулирования свойств керамических масс и литейных свойств шликеров (жидкое стекло, сода кальцинированная и гидрат окиси бария), поверхностно-активные вещества (сульфитно-спиртовая барда, дубильный экстракт и др.).

Расход основных сырьевых материалов на 1 т готовой продукции составляет, т/т изделий: фарфора и майолики – 1,63, фаянса – 1,5; при приготовлении глазури для: фарфора – 0,115, фаянса – 0,085, майолики – 0,07. Доля сырья в себестоимости изделий составляет 7...10%, в том числе глинистого сырья 3...4% [27,17].

Глина представляет собой горную породу полиминерального состава (каолинит, монотермит, монтмориллонит, гидрослюда, галлуазит и др.), землистого вида, образующую с водой пластичное тесто, способное сохранять придаваемую ему форму и принимать после обжига твердость камня.

Общие принципы классификации глинистого сырья для керамической промышленности регламентируются ГОСТом 9169-75.

Глинистое сырье классифицируется по огнеупорности, содержанию глинозема и двуокиси титана в прокаленном состоянии, спекаемости, содержанию красящих окислов (Fe_2O_3 и TiO_2) в прокаленном состоянии, пластичности, содержанию высокодисперсных фракций; содержанию крупнозернистых включений.

Образовавшиеся в результате физико-химических и бактериологических процессов разрушения полевошпатовых пород (гранитов, гнейсов, порфиоров, пегматитов и др.), переотложения и преобразования их, глинистые материалы представляют собой тонкообломочные осадочные породы, состоящие из водных алюмосиликатов состава $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ с остатками первозданных породы.

У глинистых минералов относящихся к классу водных алюмосиликатов отсутствует трехмерный кремнекислородный каркас, т. к. кремнезем и кислород в них располагаются слоями. В связи с чем глинистые частицы, находясь в коллоидном или чаще в предколлоидном состоянии, представляют собой высокодисперсные кристаллы, так как имеют хорошо выраженную трех или двухмерную повторяемость основных структурных элементов в пространстве. Основная масса глинистых минералов имеет величину зерен менее 20 мкм (в большинстве менее 2 мкм). Размер решеток в пакетах в группе каолинов лежит в участке 7,15 мкм в группе иллитов и слюд – 9,6 мкм, монтмориллонитов (в зависимости от их водосодержания) от 10 до 21,4 мкм. Монтмориллонит имеет свойство внутрикристаллического набухания (увеличение объема до 16 раз), что объясняется способностью к реверсивному изменению числа промежуточных водных слоев [9].

Каолин характеризуется повышенным содержанием поглощенного кальция, имеет $pH = 9...10$. При производстве майоликовых изделий используют обогащенный каолин, для коагуляции при обогащении вводится 0,4...0,6 % извести. Слабощелочная среда снижает текучесть шликера и ухудшает разжижение растворимым стеклом, что вынуждает увеличивать количества вводимых щелочных электролитов, что может являться причиной образования трещин и посечек на конечных изделиях. Выдерживание каолина на складе в течение 2-3 месяцев способствует переходу активной извести $Ca(OH)_2$ в карбонат извести $CaCO_3$ и резкому снижению ее отрицательного влияния. При использовании каолина, для обогащения которого применялся полиакриламид C_3H_5O , ввод небольших количеств извести (0,025 % от массы сухого каолина) в виде известкового молока, пропущенного через сито 3600 отв/см², улучшает и стабилизирует литейные свойства шликеров.

Бентонит – высокодисперсный материал, обладающий способностью при затворении с водой набухать (до 10 раз) и находится продолжительное время во взвешенном состоянии. Его вводят в массы как пластифицирующую добавку. Бентонит почти не содержит органических примесей, а окислы железа входят главным образом в состав кристаллической решетки монтмориллонита. Бентонит повышает прочность полуфабриката в высушенном состоянии. Его температура спекания 1100...1200 °С и плавления – 1250...1400 °С. В массах бентонит является также плавнем и минерализатором, интенсифицирующим процессы формирования черепка изделий при обжиге [14].

Для регулирования технологических свойств формовочной керамической массы и литейных свойств шликеров, а также получения изделий с заданными свойствами в производстве используют отощающие материалы – шамот из каолинов, глины и боя изделий, кварцевые материалы и др. Отощающие материалы активно участвуют в изменении не только свойств керамической массы, но и свойств черепка изделий, увеличивая объем пор и улучшая их распределение для проникновения влаги (фаянс, майолика), снижая усадку и влияя на физико-технические свойства изделий.

Кварцевые пески, получаемые при обогащении каолинов, не должны содержать соединений железа более 0,2 % для I сорта и 0,3 % для II сорта, а содержание SiO_2 не должно быть менее 95 и 93 % соответственно для I и II сортов. Содержание каолина и CaO допускается до 1 % для I сорта и до 2 % для II сорта. Обычно примесь неотделенного каолина в кварцевых песках, полученных при обогащении каолинов, составляет 8-10 % при мокром обогащении и до 25 % при сухом обогащении.

Качество кварцевого песка определяется огневой пробой. При наличии в кварцевых песках крупных примесей полевого шпата, известняка их удаляют на концентрационных столах, а также просевом на плоских ситах или грохотах.

Для приготовления глазури используют жильный кварц, встречающийся в природе в чистом виде сравнительно редко (Мурманская область и др.). Кроме кварцевых материалов в специальные керамические массы вводят пирофиллит, технический глинозем, электрокорунд, карбид кремния, плавленный кварц и др.

Пирофиллит – водный алюмосиликат имеет повышенное (65...71 %) содержание SiO_2 , что делает его непластичным материалом. Ему свойственно листовое слоистое (чешуйчатое) сложение моноклинной системы размером 15...60 мкм. На ощупь пирофиллит мягкий, жирный, легко рассыпается в руке. Цвет белый, твердость по шкале Мооса от 1 до 2, плотность – 2,84 г/см³. Огнеупорность – 1666...1710 °С [19].

В воде пирофиллит не размокает и не набухает, при нагревании почти не изменяет объема усадка около 1 % массы, содержащие пирофиллит (до 40 %), хорошо поддаются формованию - пластическим и литьем. Изделия из таких масс имеют пониженную температуру обжига против обычной, незначительную усадку, что способствует сохранению размеров и формы изделий, меньшую склонность к образованию цека глазури, особенно в фаянсовых массах, повышенную термическую и механическую стойкость.

Ввод в глиняные массы волластонита понижает усадку и влажностное расширение фаянсовых изделий, деформацию при обжиге, содействует сокра-

щению продолжительности обжига, увеличивает крепкость изделий. При вводе волластонита в массы фаянсовых изделий, терракоты и других изделий максимальной температурой обжига равна 1250 °С потому, что при этих температурах начинается необратимый процесс превращения волластонита в псевдоволластонит с разрушением кристаллической решетки и снижением прочности изделий.

Шамот, вводимый в массы, получают путем обжига каолина с последующим измельчением, а также в результате помола отходов производства – боя изделий после первого и второго обжига. В фаянсовых массах обожженный каолин повышает прочность и улучшает эксплуатационные характеристики посуды [6,20].

В фарфоровых, полуфарфоровых и других массах в качестве плавней в массах тонкокерамических изделий используют полевой шпат, пегматит, нефелиновый сиенит, перлит, доломит, тальк и другие материалы, которые способствуют образованию при обжиге легкоплавкого расплава и снижают температуру обжига изделий (снижение температуры обжига изделий на 100 °С при прочих равных условиях способствует снижению удельного расхода топлива на 11...14 %). Действие плавней в массе не одинаково. Полевые шпаты, пегматиты, нефелиновые сиениты образуют расплав за счет своего перехода в расплав. Мел, доломит, тальк образуют расплав при содействии с глинистым веществом, кварцем и иными компонентами массы.

Полевые шпаты составляют большую группу алюмосиликатов К, Na, Са и реже Ва, широко представленную в земной коре (до 60 %) минералами: ортоклазом (микроклином) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбитом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др. В чистом виде они встречаются редко, так как образуют твердые растворы, смешиваясь друг с другом.

Калиевый полевой шпат – ортоклаз – имеет окраску белую, кремовую до темно-красной, плотность – 2,55...2,59 г/см³. Температура плавления 1130...1450 °С. В природе он встречается в двух основных разновидностях:

микроклин и ортоклаз, имеющих одинаковый химический состав, но отличающихся кристаллографическими и кристаллооптическими свойствами .

Натриевый полевой шпат – альбит – белый или слегка окрашенный в другие цвета (красный, желтый, серый и др.). Плотность $2,62 \text{ г/см}^3$, температура плавления $1120...1250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кальциевый полевой шпат – анортит – имеет желтоватый цвет, плотность – $2,76 \text{ г/см}^3$. Температура плавления анортита – $1250...1550 \text{ }^\circ\text{C}$.

С увеличением содержания окиси кальция в полевом шпате снижается прозрачность расплава. Поэтому лучше применять щелочные полевые шпаты с содержанием анортита менее 20 %.

Лучшими плавнями для фарфоровых масс являются калиевонатриевые полевые шпаты, в которых преобладает ортоклаз. Полевые шпаты этой группы обладают низкой температурой и достаточно большим интервалом между спеканием и плавлением ($140...220 \text{ }^\circ\text{C}$). Соотношение K_2O и Na_2O не должно быть менее 2, не должно также быть «мушки» при прокаливании пробы при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Полевые шпаты в чистом виде встречаются редко в крупнокристаллических магматических породах (пегматитовые жилы). Чаще они встречаются в виде природных смесей минералов в различных соотношениях, загрязненных кристаллами биотита, магнетита, пироксенов, амфибола и др. Изоморфная смесь альбита и анортита образует плагиоклазы белого, серого, розового цвета с плотностью $2,62...2,76 \text{ г/см}^3$. Плагиоклазы делятся на три группы: кислые (до 30 % анортита), средние (до 60 % анортита) и основные (более 60 % анортита). Как плавни, плагиоклазы ниже по качеству, чем полевые шпаты, так как имеют более высокую температуру плавления и меньший интервал спекания, чем у ортоклазов.

Пегматиты – полевые шпаты, проросшие кварцем – широко используются в керамических массах как заменители полевых шпатов. Пегматиты содержат 30...35 % кварца и 65...70 % полевого шпата, определяющего основные технологические свойства их.

Температура плавления пегматитов 1230...1300 °С. Пегматиты, как и плагиоклазы, имеют непостоянный состав как по размерам зерна, так и по содержанию в них кварца, микроклина и плагиоклаза, что учитывается при расчете масс.

Нефелин имеет переменный состав и встречается в природе в виде нефелинового сиенита, мариуполита и др. Нефелиновый сиенит (алюмосиликат натрия) является заменителем полевого шпата в керамических массах. Он представляет собой горную породу, содержащую в основном три минерала: нефелин в количестве до 30 %, альбит и микроклин в количестве до 68 %. Твердость нефелина 5–6 по Моосу, плотность 2,58...2,64 г/см³, температура плавления около 1200 °С. Содержание щелочей в нефелине составляет 20–30 %.

Повышенное содержание железистых соединений требует обогащения нефелинового сиенита перед вводом в керамические массы, осуществляемого способом электромагнитной сепарации, что снижает содержание железистых соединений в пересчете на Fe₂O₃ в 6-8 раз (до 0,5–0,72 %) при выходе концентрата от 45 до 75 %.

Опыт использования нефелинового сиенита показывает, что введенный взамен полевого шпата в эквивалентно молекулярных количествах он снижает температуру спекания массы не менее, чем полевой шпат, а в отдельных случаях и больше, увеличивает сопротивление разрыву и повышает эластичность черепка. Ввод в массу нефелинового сиенита снижает пористость черепка, несколько повышает механическую прочность и огневую усадку, уменьшает склонность к образованию цека глазури. В качестве заменителей полевых шпатов также могут использоваться в массах и глазурях тонкокаменных и майоликовых изделий перлиты.

Перлиты – стекловидные вулканические породы, залегают близко к поверхности и добываются открытым способом. Температура плавления перлитов 1220...1270 °С. Содержание окислов железа в перлитах отдельных месторождений снижается до 0,5–0,6 %.

В качестве плавней и эффективных заменителей полевого шпата в массах могут быть использованы литий содержащие минералы – сподумен, лепидолит и другие минералы, обладающие сильными флюсующими свойствами. Литиевые минералы содержат до 6,2 % Li_2O , являются хорошими минерализаторами и способствуют понижению температуры обжига изделий.

Мел, мрамор (CaCO_3) и доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) реже используются как добавки в массу и широко применяются для приготовления глазури. Карбонатные материалы, используемые в керамических массах и глазурях, не должны содержать вредные примеси, особенно железистые. Качественные доломиты содержат Fe_2O_3 не более 0,2 % для I сорта и 0,3 % для II сорта. Соответственно содержание SiO_2 не должно превышать 3,0 % для I и II сортов. Флюсующее действие доломита выше, чем мела и мрамора, особенно при температурах выше 1100 °С. Доломит, мел, мрамор, введенные в массы, повышают механическую прочность и пористость, что способствует лучшему закреплению глазури, снижают коэффициент линейного расширения, что уменьшает опасность образования дека глазури [17,29].

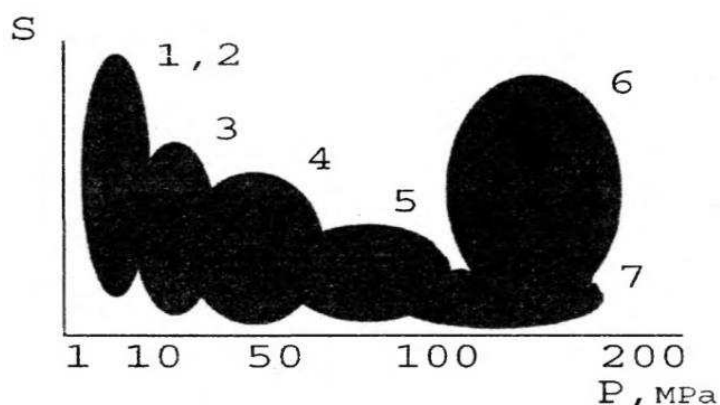
1.3 Методы производства майоликовых изделий и их свойства

Современное керамическое производство отличается разнообразием форм изделий, высокой производительностью и низкими затратами энергии. Разнообразие форм изделий объясняется относительной легкостью формования однородной бесформенной массы (или шликера) в отличие от обработки твердого материала, как в случае камня или дерева.

Таблица 1 – Некоторые сравнительные характеристики методов формирования керамических изделий

| Название метода | Примеры изделий | Давление формования, МПа | Производительность | Капитальные затраты |
|------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| Прессование | | | | |
| Сухое | Огнеупоры | до 200 | Высокая | Средние |
| Полусухое | Плитки | до 100 | | |
| Влажное | Черепица | до 10 | | |
| Гидростатическое прессование | Блюда | до 200 | Средняя | Высокие |
| Выдавливание | Кирпич | до 5 | Высокая | Средние |
| Раскатка | Тарелка | до 1 | Высокая | Низкие |
| Горячее литье | Стали | до 1 | Высокая | Средние |
| Холодное литье | Посуда | до 0,5 | Низкая | Низкие |

Стадия формования заключается не только в придании полуфабрикату определенной формы. Образование между частицами полуфабриката прочных связей необходимо для сохранения формы без деформаций при перемещении полуфабриката и для обеспечения спекания частиц друг с другом при обжиге.



1,2 – холодное и горячее шликерное литье; 3 – раскатка и выдавливание; 4 – штамповка; 5 – полусухое прессование; 6 – изостатическое прессование; 7 – сухое прессование

Рисунок 1 – Диаграмма относительной сложности изделий (S) формируемых различными способами

На рисунке 1 показана шкала относительной сложности изделий, формируемых различными методами. Под сложностью изделия в данном случае можно понимать количество переходов частей формы в одном изделии, т.е. наиболее простые изделия, описываемые объемом одной простой формы. Из диаграммы видно, что увеличение давления формования приводит к вынужденному упрощению формы изделий. Исключение составляет способ изостатического прессования, позволяющий получить при относительно высоком давлении не только плотные, но и сложные изделия. Очевидно, оказывается важным не только величина прилагаемого давления, но и способ его приложения.

Уменьшение давления формования при снижении вязкости формовочной массы осуществляется введением большого количества низковязкой временной технологической связки, воспринимающей и в зависимости от давления формования (P) распределяющей усилия формования [12].

Такими методами формования являются холодное и горячее шликерное литье. В этих методах усилия (капиллярное всасывание в поры формы, давление сжатого воздуха или сочетание двух этих сил в холодном шликерном литье под давлением) передаются через дисперсионную среду – воду или расплав парафина. Возможность формования сложных изделий, реализуемая в этих способах, оборачивается сложностями удаления избыточного количества связки при сушке (холодное литье) и при выжигании парафина (горячее литье). Кроме того, увеличение градиента напряжений неизбежно при увеличении габаритов изделия, так как для получения плотного полу фабриката больших размеров необходимо увеличивать давление формования. Поэтому сложно получать бездефектные отливки массивных тел [3].

При формовании методом холодного литья этому препятствует большое время формования (набора массы), в результате чего возможно образование дефектов (расслаивание, полости и др.). При использовании метода горячего литья заполнение формы шликером происходит за короткое время (10...20 с), но процесс усадки парафина при его застывании также растягивается во времени, которое зависит от габаритов изделия (расстояния от охлаждаемых стенок

формы). С увеличением габаритов и массы полуфабриката возрастает вероятность возникновения его неравноплотности.

Уменьшение давления формования при увеличении площади его приложения для достижения удовлетворительной плотности и однородности заготовки может достигаться направлением приложения давления (по максимально возможной площади формы) или приложением давления одновременно к различным частям формы [4].

Первый способ реализуется при прессовании, когда направление прессования совпадает с максимальным сечением изделия. Второй – при гидростатическом прессовании, когда усилия передается на большую поверхность полуфабриката через резиновую оболочку.

Рассмотрим теперь основные методы формования.

Полусухое прессование.

Наиболее распространенным высокопроизводительным способом формования керамических изделий является полусухое прессование. В этом способе прессовочные усилия передаются порошку, помещенному в металлическую пресс-форму, двумя противоположными штампами. Состоит из 3 основных стадий.

Засыпка порошка в пресс-форму. Для полного и быстрого заполнения формы необходима хорошая сыпучесть порошка, которая может быть обеспечена округлой формой зерен (гранул). В случае неполного заполнения формы происходит недоформовка полуфабриката.

Прессование. Для успешного уплотнения полуфабриката необходимо своевременное удаление из него воздуха. Необходимо относительно медленно повышать давление прессования с остановкой при достижении $1/3$ от максимального давления для выхода запрессованного воздуха. После достижения максимального давления прессования для предотвращения избыточных механических напряжений из-за последействия (сжатия) металлической формы и остаточного перераспределения связки необходимо медленно понижать давление. Иначе могут образовываться перепрессовочные трещины.

Выталкивание полуфабриката из формы Для предотвращения механических повреждений (дефектов) необходимо снижать трение полуфабриката о поверхность формы.

Из-за достаточно высокого коэффициента внутреннего трения между частицами порошка (высокой вязкости системы) и значительного внешнего трения порошка о поверхность формы при его уплотнении усилия распределяются внутри полуфабриката неравномерно.

Распределение плотности (неравноплотность) сильно зависит от высоты полуфабриката, с ее повышением неравноплотность резко возрастает, поэтому прессованием формуют изделия с большим отношением площади сечения к высоте (плитки, кирпичи, блоки) [25].

Изостатическое прессование.

Изостатическое (гидростатическое) прессование сухих порошков в металлических формах через резиновую оболочку принципиально отличается от полусухого прессования штампами гораздо большей поверхностью приложения усилий и незначительным перемещением прессуемого порошка относительно поверхности инструмента (оболочки и формы). Если при полусухом прессовании из-за ограниченной площади штампов частицы порошка, особенно в слоях прилегающих к штампам, смещаются по направлению к срединной поверхности полуфабриката (половина его высоты), то при гидростатическом прессовании их смещение невелико и происходит относительно не срединной поверхности, а оси или центра полуфабриката.

Внешнее трение не играет при гидростатическом прессовании существенной роли. Однородность полуфабриката зависит от характеристик прессуемого порошка и успешного удаления воздуха перед прессованием, так как удаление его в процессе прессования практически невозможно.

Усложнение формы прессуемого изделия и увеличение его габаритов в случае гидростатического прессования также приводит к увеличению градиента распределяемых в полуфабрикate напряжений. Однако для этого метода формования нет явных ограничений формы прессуемых изделий: криволинейные

поверхности образуются формой или рельефной полужесткой оболочкой, пазы и отверстия - металлическими вкладышами или также рельефом оболочки. Несмотря на возможность соблюдения довольно большой точности основных размеров (искажение не более 3%), полуфабрикат после прессования требует небольшой механической оправки. Совершенствование оборудования для изостатического прессования и его удешевление делает этот метод формования одним из передовых для изготовления посуды сложных форм.

Особенно важно, что минимальное количество связки, необходимой для изостатического формования определяет малую величину усадки, отсутствие сушки и связанных с ней искажений, особенно опасных для таких плоских изделий, как тарелки. Это обстоятельство позволяет изготавливать ресторанный посуду сложных форм и точных размеров, что облегчает применение моющих машин [24, 29].

Пластическое формование.

Пластичная масса образуется в процессе распределения или частичного удаления воды, окружающей анизотропные частицы глинистых минералов. При пластическом формовании пластичную массу распределяют в форме штампами (штамповка), инструментом (набивка), роликом или шаблоном (раскатка; либо выдавливают через мундштук (выдавливание).

Весьма часто набивкой формуют также крупные изделия интерьерной керамики, шликерное литье которых вызывает большую сложность из-за опасности деформации и образования трещин на стадии подвялки и досушки (кашпо, фонтаны, скульптуры и т.п. размером более 500 мм). Выдавливанием формуют (за редким исключением) изделия постоянного сечения, однако конфигурация сечения может быть весьма сложной, а количество и размеры отверстий варьируются в широких пределах.

Раскаткой формуют изделия, имеющие форму тел вращения, причем не допускается формование полых изделий, сужающихся кверху (форма либо цилиндрическая, либо "раскрытая"). Таким методом формуют тарелки, блюда, чашки и т.д. [9].

Горячее шликерное литье.

Способ горячего шликерного литья парафинового шликера в металлическую форму по своим особенностям занимает промежуточное положение между способами пластического формования выдавливанием и холодного шликерного литья. Нагретая до 60 °С смесь парафина и порошка образует хорошо текучий шликер, вытесняемый давлением сжатого воздуха в полость металлической формы.

Одновременно с движением шликера в охлаждаемой форме начинается процесс его охлаждения с переходом в твердое состояние. При этом шликер быстро проходит стадию пластичной массы, чреватую образованием текстур, которые действительно встречаются в виде таких дефектов как неслипышы – плоские полости между слившимися и застывающими еще при заполнении формы потоками шликера.

Снижение скорости заполнения формы приводит к преждевременному и неоднородному охлаждению струй шликера и образованию текстуры.

После заполнения формы шликером его охлаждение сопровождается значительной (12-15 об. %) усадкой парафина. Усадка не может происходить равномерно во всей массе полуфабриката, так как фронт отверждения движется от охлаждаемых стенок формы. Таким образом, однородность полуфабриката, формируемого способом горячего литья во многом определяется равномерностью заполнения и охлаждения формы.

Выжигание парафина – ответственная и длительная стадия, заключающаяся в медленном нагреве полуфабриката в засыпке из порошка глинозема. При превышении скорости нагрева возможно разрушение изделия или потеря им формы.

Способом горячего литья формируют изделия любой сложной формы – с кривыми поверхностями, пазами, отверстиями, резьбой. Единственное ограничение – габариты изделия, так как при увеличении габаритов возрастает вероятность неоднородности усадки при охлаждении полуфабриката из-за увеличе-

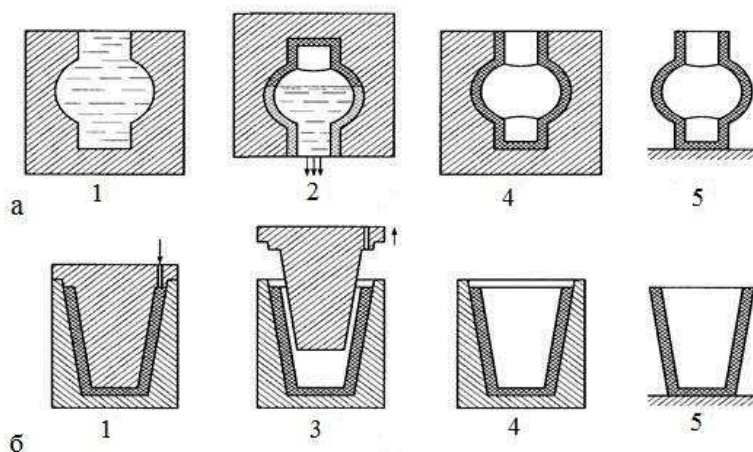
ния градиента температур между внутренними слоями и поверхностью охлаждаемой формы [10].

Холодное шликерное литье.

Холодное шликерное литье заключается в удалении избытка воды из шликера в капилляры пористой формы и наборе на ее внутренних стенках слоя материала, который повторяет конфигурацию формы. Различают сливной и наливной способы литья.

При сливном способе литья после заливки шликера в форму и выдержки для набора массы избыток шликера сливают, после чего полуфабрикат сушат в форме (подвяливают) до тех пор, пока он не приобретет прочность, достаточную для его извлечения из формы.

При способе наливного литья шликер не сливают из формы, так как она содержит специальную полость – прибыль, из которой за время набора массы поступает расчетное количество шликера для заполнения массой всего объема формы [29].



а – сливной способ; б – наливной способ; 1 – заливка шликера ; 2 – слив излишнего шликера; 3 – разъем формы; 4 – подвялка; 5 – отформованные изделия

Рисунок 2 – Схемы способов литья керамической суспензии в гипсовые формы

На рисунке 2 показаны схемы наливного и сливного литья. При наливном способе литья форма полностью заполняется частично обезвоженной массой, вода из шликера уходит в поры гипсовой формы и внутреннего гипсового вкла-

дыша. При этом увеличивается скорость набора массы и с высокой точностью задается толщина изделия (в данном случае стенки тигля).

Недостатки наливного способа литья – сложность формы и возможность образования внутренних полостей в полуфабрикате из-за одновременного всасывания воды стенками внешней и внутренней частей формы. Таким способом формуют толстостенные и сплошные изделия; способом сливного литья – тонкостенные [18].

При сливном способе литья после образования на поверхности формы слоя массы необходимой толщины, шликер сливают, переворачивая форму, если в ней не предусмотрены специальные отверстия для слива шликера.

Недостатки сливного способа литья – неравномерная толщина стенок, возможность образования дефектов при сливе шликера и относительно большие его потери.

Для формования некоторых изделий сложной формы используют комбинированный способ литья, при этом форма содержит части для формования наиболее толстостенных частей изделия, из которых не сливают шликер, и части для формования более тонкостенных деталей, из которых сливают избыток шликера.

Основной недостаток способа холодного шликерного литья – необходимость удаления большого количества воды из шликера для образования прочных связей между частицами полуфабриката.

Основное достоинство шликерного литья – хорошая однородность изделий, что объясняется низкой вязкостью формуемой системы и низким коэффициентом внутреннего трения, практически отсутствием внешнего трения частиц материала о форму и градиента усилий, прилагаемых к различным частицам шликера (проявляется лишь для изделий больших габаритов), большой площадью приложения формовочных усилий [7].

Скорость формования (набора массы и ее обезвоживания) зависит от многих факторов: количества воды в шликере, зернового состава и формы зе-

рен твердой фазы шликера, вязкости шликера, поровой структуры гипсовой формы и внешних условий (прежде всего температуры и давления).

Холодное шликерное литье, несмотря на низкую производительность, широко используется для получения изделий сложных форм. Использование сложных многокусковых быстро изнашиваемых гипсовых форм требует создания на производстве отдельного гипсо-модельного участка, что является большим неудобством.

Альтернативой может служить способ холодного литья под давлением в пластиковые формы, которые намного прочнее гипсовых. Однако из-за относительно высокой стоимости форм и оборудования для этого способа формования, он применяется в основном для литья толстостенных изделий, что позволяет получить существенную экономию за счет резкого сокращения времени набора массы – от нескольких часов до 15...20 мин.

Рассмотрев особенности различных способов формования, можно заключить, что выбор того или иного способа может быть решающим для получения однородного изделия определенной формы. В данной исследовательской работе наиболее приемлемым с точки зрения технологичности выбран способ холодного шликерного литья.

Свойства майоликовых изделий.

Качество тонкокерамических изделий оценивается разнообразием свойств, зависящих от химического и минералогического состава исходного сырья, фазового состава и строения керамических материалов, технологических особенностей производства. Его можно характеризовать физико-химическими, физическими, механическими, теплофизическими, электрофизическими, эстетическими, потребительскими свойствами, а также коррозионной стойкостью.

Физико-химические свойства.

Физико-химические свойства характеризуют состояние материала изделий, его структуру, химический и фазовый состав черепка, переходного (контактного) слоя и глазури.

Структура черепка изделий определяется: размером зерен, формой, количеством и качеством фазового состава, пористостью. Сформированная в результате спекания при обжиге структура черепка изделий представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из кристаллической, стекловидной и газовой фаз. Количественное соотношение этих фаз представляет собой фазовый состав черепка изделий, определяющий его физико-технические свойства.

Кристаллическая фаза, например, фарфора состоит, в основном, из муллита и зерен непрореагировавшего кварца, и в меньшей мере, из непрореагировавшего остатка каолинита, вновь образовавшегося кристобалита. Количественное соотношение элементов структуры зависит от состава массы, количества плавней и их химической активности, температуры и продолжительности обжига.

В майоликовых изделиях кварц сохраняется в том количестве, в каком был введен в массу. Зерна остаточного кварца, в основном, имеют размер от 2–3 до 10–25 мкм. В майолике не наблюдается кайма оплавления зерен кварца. Повышая прочность изделий, кварц в то же время снижает термическую стойкость. На величину образующихся напряжений сильно влияют свойства промежуточного стекловидного материала. Плавни повышают величину напряжений.

Стекловидная фаза является важной структурной составляющей, на исключительное значение которой в формировании керамического черепка еще много лет назад указывали в своих работах Ломоносов и Виноградов. В черепке майоликовых изделий, содержащих еще меньшее количество стеклофазы, она проявляет свою роль в сокращении размера пор и сближении зерен кристаллической фазы, благодаря поверхностному натяжению расплава.

В майоликовых изделиях, обжигаемых при температуре 950–1050 °С, стекловидная фаза составляет всего 8–10 %. Муллит не встречается.

Влияние стеклофазы на физико-технические свойства керамического черепка определяется не только количеством, физико-химическими свойствами,

но и соотношением кристаллической и стекловидной фаз. Стекловидная фаза обеспечивает просвечиваемость и понижает белизну и термостойкость изделий.

Газовая фаза является третьей структурной составляющей черепка. Она заполняет все закрытые поры, всегда имеющиеся в материале. Структура контактного (переходного) слоя.

В формировании физико-технических свойств глазурованных изделий важное значение имеет контактный слой. Его роль повышается в условиях автоматизированного производства и при скоростном, а тем более однократном обжиге изделий.

Образование контактного слоя становится неизбежным ввиду значительных различий химических составов глазури и черепка, особенно фаянсовых. С повышением температуры при обжиге число и тип подвижных ионов глазури и черепка увеличиваются, становится возможным движение ионов кислорода кристаллической решетки минералов и окислов, понижается вязкость глазури и повышается ее реакционная способность, что приводит к интенсивному взаимодействию с черепком и образованию контактного слоя.

При образовании контактного слоя одновременно протекают два основных процесса: растворение черепка и глазури и диффузия растворимых компонентов в толщу глазурного покрова. При определенных температурных условиях достигается устойчивое состояние, при котором растворение черепка и диффузия растворенных компонентов в глазурь взаимно уравниваются.

Контактный слой содействует выравниванию термических напряжений между глазурью и черепком. Хорошо развитый контактный слой заполняет поверхностные трещины черепка, способствует прочному закреплению глазурного покрова, смягчает механические напряжения, возникающие между глазурью и черепком, что повышает прочность изделий

В зависимости от состава глазури и черепка контактный слой может содержать муллит, волластонит, гелеит, анортит, тридимит, кристобалит (всего 10...15 %) и газовую фазу в виде пузырьков смеси газов в основном из азота, кислорода (2...5 %), углекислого газа (10...13 %) [12,24].

Физические свойства.

Физические свойства характеризуют особенности состояния материала и глазурного покрова изделий.

Плотность характеризует степень заполнения объема материала тем веществом, из которого состоит этот материал. Плотность бывает истинной (удельная масса), кажущейся (объемная масса) и относительной.

Пористость изделий – это степень заполнения объема материала порами. Она зависит от состава массы и тонкости помола исходного сырья, условий формования и плотности формовок, температуры и продолжительности выдержки при обжиге.

По характеру поры неодинаковы. Майолика обладает весьма пористым черепком, который характеризуется неравномерной пористостью, наличием волосных трещин, развитой сетью капилляров в переходном слое. В майоликовом черепке и других пористых изделиях различают четыре вида пор: открытые протекаемые, открытые непротекаемые, закрытые (особенно в глазурях) и ориентированные мешковые.

Количество пор (открытых и закрытых) колеблется от 2,5 до 38 % у майолики. Открытые поры у имеют округлую форму и редко достигают размера более 60 мкм. Закрытые поры имеют размер до 200 мкм. Поры располагаются несимметрично, имеют различные размеры и форму.

Пористость материала изделий оказывает большое влияние на такие важнейшие свойства изделий, как прочность, термическую стойкость, влажностное расширение, водопроницаемость. Прочность пористой керамики понижается с повышением пористости, примерно, экспоненциально. Водопоглощение – свойство пористого черепка поглощать и удерживать воду при непосредственном соприкосновении с ней. Водопоглощение у майолики 12...15 %.

Наличие сквозной пористости в майоликовых изделиях (неглазурированных или глазурированных с одной стороны) может привести к пропусканию через толщину черепка жидкости или газов (флюиды).

Водопроницаемость зависит от количества и величины открытых пор и косвенно характеризует структуру черепка изделий. Наличие сквозных пор (эффективных) размером более 5 мкм обеспечивает проницаемость изделий в неглазурованном черепке при хранении в них жидкости [11].

Механические свойства.

Механические свойства определяются прочностью, т. е. способностью материала сопротивляться разрушению при действии внешних сил, стремящихся сблизить (при сжатии) или отдалить (при растяжении) элементарные частицы друг от друга. Воздействие внешних сил вызывает внутренние напряжения в материале, которые с ростом нагрузки приводят к разрушению материала в момент достижения им предела своей прочности. Механические свойства характеризуются пределом прочности при сжатии, растяжении, изгибе и другими показателями. Разрушение керамического материала обычно происходит в результате одновременного воздействия на него напряжений, возникающих под действием приложенной нагрузки.

Пластическая деформация, предшествующая разрушению, почти полностью отсутствует и разрушение происходит мгновенно, так как кристаллическая решетка по-разному сопротивляется изменениям объема (растяжение, сжатие) и формы (сдвиг). Если сжатию керамические материалы противостоят хорошо, хуже - напряжениям изгиба, растяжения и сдвига, то ударному изгибу они сопротивляются недостаточно.

Наличие пор (фаянс, майолика) и дефектов структуры (раковины, трещины, расслоения и др.) значительно снижает прочность изделий по сравнению с теоретической прочностью, вычисленной по силе связи между атомами.

Хрупкость майоликовых изделий может быть несколько снижена за счет увеличения модуля упругости, достигаемого повышением тонины помола сырьевых материалов, снижения содержания стеклофазы в черепке изделий и ввода новых кристаллических фаз – глинозема, искусственного муллита, обожженного каолина и др.

Особое влияние на прочность керамических материалов оказывает величина частиц дисперсной фазы, обладающей значительной анизотропией свойств, например, теплового расширения. При прочих равных условиях (химический и фазовый составы) прочность керамики возрастает с повышением плотности и мелкозернистости кристаллической фазы ее. Наличие любых посторонних включений снижает прочность изделий.

Предел прочности при сжатии есть максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения от действия внутренних напряжений. Предел прочности при сжатии майолики 60,0...120,0 МПа.

Предел прочности при изгибе – величина разрушающего изгибающего момента, отнесенная к моменту сопротивления образца. Предел прочности при изгибе майолики составляет от 13 до 23 МПа.

Предел прочности при растяжении является одной из косвенных характеристик изделий. Характерной особенностью керамических материалов является то, что предел прочности при разрыве в 3–12 раз меньше предела прочности при сжатии и в 3–5 раз меньше прочности на изгиб и составляет 7,0...12,0 МПа для майолики. Величину предела прочности при растяжении (разрыве) особенно снижают микротрещины, имеющиеся на поверхности изделий.

Предел прочности при ударном изгибе (ударная вязкость) является важным показателем. По показателю ударной вязкости можно расположить изделия в следующей последовательности: майолика < фаянса < фарфора. Предел удельной прочности при ударном изгибе майолики составляет всего около 1 Дж/м². Повышенная хрупкость керамической посуды объясняется как природой материала, так и остаточными напряжениями в изделиях, возникающими под влиянием градиента температуры при охлаждении, неоднородности структуры и фазовых превращений в процессе обжига [1,29].

Теплофизические свойства.

Из всего комплекса показателей теплофизических свойств для характеристики керамической посуды важнейшими являются: теплоемкость, терми-

ческая стойкость, теплопроводность, тепловое расширение черепка и глазурного покрова.

Теплоемкость – способность материала поглощать тепловую энергию при нагревании. Удельная теплоемкость в интервале температур 20...400 °С составляет у майолики 840 кДж/(кг·°С).

Термическая стойкость – способность материала, не разрушаясь и не снижая прочности, выдерживать резкие, многократные, значительные колебания температуры (тепловые удары) – является важнейшим показателем качества изделий. Термическая стойкость изделий зависит от физико-химических и физико-механических свойств материала, модуля упругости, коэффициента линейного термического расширения и коэффициента Пуассона, от теплопроводности, условий нагревания и охлаждения, размера и формы изделий, и составляет у майолики – более 6 теплосмен.

Значительное влияние на термостойкость изделий оказывает пористость. Повышение сопротивления термическому удару с увеличением пористости объясняется также тем, что напряжения, возникающие на поверхности твердого тела от «теплого удара», снижаются (гасятся) до низких значений на границах зерен и поверхностях раздела фаз, одной из которых являются поры.

Теплопроводность – способность материала передавать тепло через толщину от одной своей поверхности к другой.

Передача тепловой энергии в керамических материалах при относительно низких температурах осуществляется, главным образом, за счет взаимодействия между тепловыми упругими колебаниями в узлах кристаллической решетки и, в меньшей мере, за счет колебательного движения свободных электронов и столкновения их с атомами, а тем более за счет распространения фононов. Теплопроводность майолики составляет 1,1...1,6 Вт/(м·°С).

Термическое расширение является важнейшим свойством керамических изделий. Тонкокерамические изделия хозяйственного назначения в процессе эксплуатации при температурных изменениях претерпевают тепловое обратимое расширение, которое происходит равномерно, без резкого роста или сжа-

тия. Характеризуется оно коэффициентом относительного термического расширения материала при его нагревании. Коэффициент термического расширения является переменной величиной, зависящей не только от материала изделия, его минералогического и фазового состава, структуры, но и от температуры. С повышением температуры коэффициент термического расширения увеличивается [19,27].

Электрофизические свойства.

Электрофизические свойства характеризуют удельное объемное и поверхностное электросопротивление, диэлектрическую проницаемость, электрическую прочность, диэлектрические потери материала. По величине удельной электропроводимости керамические материалы относятся к классу диэлектриков.

Диэлектрические свойства не регламентируются для тонко керамических изделий хозяйственно-бытового назначения. Коррозионная (химическая) стойкость – способность материала не разрушаться под влиянием веществ, с которыми они соприкасаются в процессе эксплуатации. В фарфорофаянсовой промышленности различают два вида химической стойкости: кислотостойкость и щелочестойкость. Коррозионная стойкость является важным свойством при оценке качества прежде всего глазурного покрова посуды. В условиях эксплуатации посуды в предприятиях общественного питания при механизированной мойке ее с использованием химических моющих средств необходима повышенная химическая стойкость глазурного покрова и керамических красок, поскольку в процессе эксплуатации снижается блеск глазури и разрушается декор. Химическая стойкость глазурного покрова определяет санитарно-гигиенические качества посуды.

Химическая стойкость глазурованных керамических изделий характеризуется потерей массы (не более 2–3 %) измельченного материала, обработанного соответствующим реагентом (кислотой, щелочью). Химическая стойкость материалов зависит от химического и фазового состава материалов, его пористости и структуры [18,28].

Эстетические свойства.

Эстетические свойства посуды характеризуются их оптическими качествами – белизной (фарфор, фаянс), блеском глазури и просвечиваемостью (фарфор), формой, чистотой красок и качеством нанесения декора.

Белизна майоликовых изделий определяется содержанием белого цвета в черепке, устанавливаемым как процент отраженного поверхностью изделия светового потока по сравнению с белизной баритовой пластинки, принятой за 100 %. Белизна изделий зависит от чистоты используемого в производстве сырья и, в первую очередь, чистоты и количества введенного в массу каолина. Наибольшей белизной обладают фарфоровые изделия, в массу которых не вводилась глина, а в качестве пластифицирующей добавки использован бентонит (4–6 %). Белизна изделий снижается при наличии красящих окислов (Fe_2O_3 , FeO , MnO_2) в массе. С сырьем, используемым в производстве фарфоровых изделий, вводится в массу 0,8–1,2 % красящих окислов, отчего белизна майоликовых изделий колеблется от 70 до 83 %.

Глазурный покров снижает белизну изделий на 2–3 %. «Подсинивание» массы добавкой соединений кобальта не устраняет, а «маскирует» серый (желтоватый) оттенок черепка. Окраска соединениями железа и титана менее интенсивна на изделиях с пористым черепком и более интенсивна на изделиях с плотным черепком.

Значительное влияние на белизну изделий оказывает их пористость. С понижением пористости уменьшается светорассеивание черепка и снижается его белизна. Кварц и муллит повышают белизну изделий. Аналогичное действие оказывает добавка глинозема.

Просвечиваемость черепка майоликовых изделий характеризуется отношением интенсивности прошедшего через него диффузнораассеянного света к интенсивности света, падающего на него.

Майоликовая посуда I и II сортов должна просвечивать в слоях до 2,5 мм, посуда III сорта – в слоях до 2 мм. Выраженное в процентах соотношение ин-

тенсивности проходящего и падающего света составляет 0,09–0,15 % для майоликового черепка толщиной 2 мм и 0,06–0,09 % для черепка толщиной 2,5 мм.

Блеск глазури является важным фактором в оценке эстетических свойств изделий. Блеск поверхности глазурного покрова тем больше, чем выше коэффициент преломления слоя глазури, так как с его повышением увеличивается зеркальная составляющая, создающая впечатление блеска (эталонном блеска принят блеск увиолевого стекла, равный 65 %) [24,29].

Потребительные свойства.

Условия эксплуатации посуды являются факторами, воздействующими на потребительные свойства, которые характеризуются комплексом показателей: возможностью использования по назначению, долговечностью, удобством в пользовании и внешним видом изделий.

Потребительные качества керамической посуды проявляются в основном физико-техническими и эстетическими свойствами и дополняются требованиями соответствия конструкции и размера посуды назначению ее, а также удобствами при использовании.

Наличие глазурного покрова способствует повышению эксплуатационных свойств изделий, несмотря на то, что глазурный покров также подвержен разрушению.

Санитарно-гигиенические свойства характеризуются биологической стойкостью, т. е. способностью материала сопротивляться загрязнению и разрушающему воздействию растительных и животных организмов. При изучении бактериальных условий эксплуатации посуды следует иметь в виду степень загрязнения и происходящего отсюда инфицирования бактериальными культурами и возможность очистки посуды физико-химическими методами.

Количество микробов, образующихся на поверхности посуды, течением времени убывает, а на керамической – в два раза быстрее, чем на остальной посуде. Наличие даже самых незначительных царапин на поверхности посуды значительно увеличивает количество микробов. В меньшей мере это относится к керамической посуде. Керамическая посуда в 5-10 раз лучше очищается (сте-

рилизуется) при мойке водой и мылом, уксусом или содой и другими в сравнении с другими видами посуды [15].

1.4 Параметры шликерного литья

Шликерное литье в пористые формы является индивидуальным, методом формования, что связано в первую очередь с различным характером физико-химического взаимодействия материалов с жидкой средой, выбранной для литья. Для каждого материала необходимо выбирать жидкую фазу, дисперсность твердой фазы и способы ее измельчения; условия стабилизации, стабилизаторы, соотношение т:ж и т.п. Однако несмотря на существование особенностей возникающих при шликерном литье в пористые формы многих материалов, общая технологическая схема изготовления изделий при использовании этого метода остается постоянной и сводится к следующему: изготовление форм и подготовка их к литью; подготовка дисперсной фазы и дисперсионной среды; приготовление шликера; литье; извлечение отливки; сушка отливок; обжиг или спекание [1].

Литье осуществляют наливанием шликера в гипсовую форму непрерывной струей до ее заполнения. В случае прерывания струи на стенках – могут образоваться складки (жмотины). Литье тонкостенных изделий производят сливным способом, а толстостенных и неполых изделий – наливным и стержневым способами. Наливным способ применяют для литья компактных изделий, при котором наблюдается значительный отсос жидкости, что требует непрерывного подливания шликера. Наливным способом отливают изделия с большой толщиной стенок. Этот способ требует изготовления форм сложной конструкции.

При сливном способе образование слоя происходит до определенной толщины массы, после чего избыток шликера сливают из формы переворачиванием, отсасыванием с помощью шланга или удалением пробки из отверстия в основании формы. Этим способом отливают тонкостенные изделия. Преиму-

ществом этого способа является более простое устройство форм. Для некоторых сложных изделий применяют комбинированный способ: часть деталей изделия получают наливным, а часть – сливным способом.

Для всех способов механизм формования одинаков и заключается в осаждении частиц шликера на стенках пористых форм, обладающих свойством отсасывать часть жидкой фазы из шликера вследствие капиллярного действия и диффузионных процессов.

Набор массы является фильтрационным процессом. Его течение обусловлено коэффициентами диффузии жидкой фазы в шликере, набираемой заготовке и пористой форме. Направленное осаждение обусловлено действием сил течения жидкости к поглощающим ее стенкам формы. Медленный поток шликера после подхода к стенкам массы переходит в быстрый ток жидкой фазы в поры между частицами массы. Этот ток захватывает подходящие к порам массы частицы и укладывает их слоем равномерной толщины. Объемная масса отливок зависит от плотности шликера, дисперсности твердой фазы, ее фракционного состава и степени стабилизации.

Влияние плотности шликера на объемную массу отливок находится в зависимости от фракционного состава дисперсной фазы и устойчивости шликеров. Так, объемная масса отливок из грубодисперсных кварцевых шликеров существенно увеличивается с повышением их концентрации. Влияние концентрации крупнозернисто шликеров на плотность упаковки частиц связано с большей вероятностью нарушения оптимального соотношения фракций в элементарном объеме у разбавленных шликеров, подверженных седиментационному расслоению. В то же время из более плотных шликеров, которые являются более устойчивыми, отклонение от соотношения фракций в момент формования уменьшается.

При литье тонкозернистых кварцевых шликеров, как правило, объемная масса отливок не зависит от плотности шликеров вследствие высокой устойчивости последних даже при малой плотности, что обеспечивает относительно равномерное распределение зерен.

Максимальная объемная масса отливок может быть получена из плотных шликеров при таком распределении, частиц по размерам, при котором мелкие частицы заполняют промежутки между крупными. Так, при литье шликеров с зернистым наполнителем объемная масса отливок получается более высокой, чем при литье только тонкого порошка, вследствие размещения мелких частиц в промежутках между крупными.

Скорость роста толщины набираемой массы при шликерном литье называется скоростью литья, которая висит от скорости впитывания жидкой фазы шликера формой, размеров частиц шликера, их распределения, соотношения т:ж. Степень стабилизации частиц также изменяет скорость литья.

При определении скорости набора массы по методу гипсовых стержней расчет, осуществляют по формуле:

$$C_n = \frac{P - P_1}{W_{ш} \cdot Z} \cdot S, \quad (1)$$

где C_n – скорость набирания массы, г/(см²·мин);

S – поверхность погружения гипсового стержня диаметром 1,25...1,5 см²;

P_1 – масса стержня перед опытом, г;

P – масса стержня вместе с набранной на поверхности массой, г;

$W_{ш}$ – влажность шликера, %; Z – продолжительность набора массы, мин.

Величину S стержня, находящегося в шликере, вычисляют по формуле:

$$S = h2\pi r + \pi r^2, \quad (2)$$

где h – высота погружения стержня в шликере, см;

r – радиус стержня, см.

Скорость впитывания жидкой составляющей шликера формой должна быть несколько выше или равной той, с которой жидкая фаза, шликера подходит к границе раздела формируемая масса – гипс. Если скорость впитывания пре-

вышает скорость подхода жидкости к границе между массой и гипсом, то в результате обезвоживания наружного слоя в отливке может образоваться трещина, а стенка ее может отделиться от стенки формы. Если жидкость с границы раздела удаляется медленнее, чем поступает, то в результате скопления жидкости стенки отливки будут размываться и приклеиваться к поверхности формы. Скорость впитывания жидкой фазы формой зависит от пористости формы, т. е. от водогипсового соотношения при затворении гипса, и от влажности формы. Эти показатели можно регулировать при подготовке формы.

Размер частиц шликера влияет на скорость переноса жидкости к границе раздела формируемая масса-гипс. Первоначально образующиеся слои уплотненной массы оказывают влияние на процесс отсасывания и формирование последующих слоев. Оседание плотных, труднопроницаемых слоев значительно затрудняет, а оседание пористых, легкопроницаемых слоев облегчает дальнейшую фильтрацию жидкости. В диапазоне пористости отливок 10–20 % скорость литья может изменяться 50 раз. Особенно резкое замедление скорости набора массы наблюдается при пористости отливок менее 12–14 %. Таким образом, при шликерном литье желательно, чтобы на гипсовой поверхности осаждался пористый водопроницаемый слой массы. Такой слой облегчает отсасывание влаги из слоев, удаленных от стенок формы, и способствует выравниванию влагосодержания в разных частях материала. При использовании в шликере крупного порошка в результате роста пористости и влагопроницаемости массы увеличивается скорость литья. Однако быстрый набор массы приводит к отделению отливок от стенки формы. Кроме того чрезмерно высокая скорость затрудняет регулирование процесса литья и приводит к получению разностенных отливок.

С увеличением дисперсности частиц из-за снижения пористости формируемой массы скорость литья уменьшается, а остаточная влажность заготовки увеличивается. Особенно замедляется скорость набора массы из шликеров высокодисперсных пластичных глин. В этом случае на скорость литья оказывают сильное влияние стабилизаторы. Например, замена щелочных электролитов со-

ды и жидкого стекла – торфяными вытяжками жидкого стекла обеспечивает улучшение текучести при меньшей влажности, в два раза сокращает время набора и уменьшает остаточную влажность набранной заготовки. Таким образом, для осуществления успешного литья необходим шликер с такими размерами зерен твердой фазы, которые бы обеспечили плотную упаковку частиц и оптимальную скорость литья.

Соотношение т:ж также влияет на скорость литья. С увеличением содержания жидкости скорость литья падает, так как при одной и той же скорости отсоса жидкой фазы на стенках формы оседает меньше частиц чем в случае высокого содержания твердой составляющей.

Стабилизация шликера приводит к увеличению кажущейся плотности отливок и уменьшению скорости литья. Так, если стабилизацию осуществлять электролитами, то при значениях рН, соответствующих литейным интервалам, получают отливки с максимальной плотностью. Большая плотность массы, в свою очередь, замедляет отсос жидкой фазы к границе масса-гипс, что приводит к снижению скорости литья. Если стабилизацию частиц шликера осуществляют коллоидными полимолекулярными веществами (например, карбоксилметилцеллюлозой, альгинатами натрия, аммония), то в результате адсорбции крупных сольватированных коллоидных частиц на поверхности, твердой фазы шликера плотность отливок будет ниже, чем при литье без таких стабилизаторов. Эти стабилизаторы также снижают скорость литья из-за увеличения вязкости шликера, Кроме того, они ведут себя в шликере как мелкие частицы, которые не отсасываются формой, а осаждаются вместе со шликерной массой на стенках формы, затрудняя отсос воды.

Для повышения скорости диффузии воды в форме, а также скорости отбора влаги из шликера в производственных условиях, применяют обдув наружной поверхности гипсовых форм теплым воздухом. При нагреве форм происходит более интенсивное испарение жидкой фазы с их поверхности, благодаря чему увеличивается перепад влажности по сечению формы, приводящий, к ускорению процессов диффузии жидкости. Оптимальным можно считать такой

обдув форм горячим воздухом, когда наступает равновесие процессов влагоотдачи от шликера к форме и от формы к воздуху. При этом можно исключить операцию сушки форм.

В производственных условиях литье осуществляют на стендах или автоматах, включенных в общую технологическую линию производства.

Кроме ручных, применяют механизированные способы формования изделий из шликеров. Помимо увеличения производительности, автоматизированное производство позволяет улучшить качество изделий благодаря непрерывному перемешиванию, точной дозировке шликера, а также быстрому удалению избыточного шликера из форм после набора изделий отсосом. Повторное использование отсосанного шликера с непрерывным его перемешиванием улучшает стабилизацию свойств. В результате применения автоматизации улучшается качество изделий, повышаются их белизна и просвечиваемость, снижается склонность к деформации в процессе сушки [2,29].

2 Методическая часть

Экспериментальные исследования осуществлены в два этапа – подготовка сырьевых материалов и шликера и отработка параметров литья.

2.1 Подготовка сырьевых материалов

Подготовка сырьевых материалов проведена в две стадии: первичное дробление на щековой дробилке ЩД-6 и вторичное измельчение в кольцевой мельнице. Общий вид агрегатов для измельчения и их технические характеристики приведена на рисунке 3 и 4, в таблице 2 и 3.

Щековая дробилка ЩД-6 предназначена для дробления хрупких, сыпучих материалов различной прочности и твердости до 7 ед. по шкале Мооса (руда, камень, минералы, бетон, стекло, керамика и многие другие). Это машина среднего и мелкого дробления (максимальный размер кусков исходного материала для ЩД-6 – 50 мм, минимальный размер материала после измельчения – 2...3 мм).

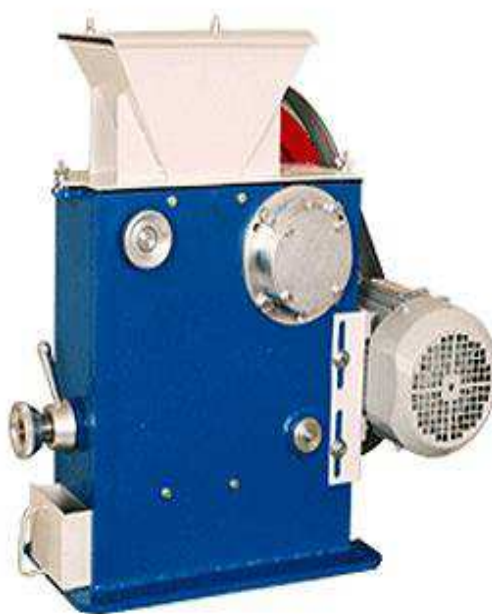


Рисунок 3 – Щековая дробилка ЩД-6

Таблица 2 – Технические характеристики щековой дробилки ЩД 6

| № п/п | Параметры, единицы измерения | Значения параметров |
|-------|---|---------------------|
| 1 | Размеры загрузочного отверстия, мм | 60100 |
| 2 | Размер исходного куска не более, мм | 50 |
| 3 | Диапазон регулирования ширины разгрузочной щели, мм | 2...20 |
| 4 | Усредненный размер частиц конечного продукта (при минимальной щели), мм | 1 |
| 5 | Габаритные размеры, мм: длина ширина высота | 635 330 600 |
| 6 | Напряжение питания электродвигателя, В | 380/220 |
| 7 | Мощность электродвигателя, кВт | 1,1/1,5 |
| 8 | Масса изделия (без тары), кг | 130 |

Кольцевая мельница Rocklabs предназначена для измельчения образцов от 1 до 1000 грамм.



Рисунок 4 – Внешний вид стандартной кольцевой мельницы Rocklabs

Таблица 3 – Технические характеристики шаровой лабораторной мельницы Rocklabs

| Параметры, единицы измерения | Значения параметров |
|-----------------------------------|--|
| Мощность электродвигателя, кВт | 1,1, трехфазный или однофазный |
| Крупность исходного питания, мм | Рекомендуемый размер образца: 2-5; максимальный размер: 8 |
| Минимальная фракция на выходе, мм | (95%) менее 0.074 |
| Габаритные размеры, мм: | |
| длина | 715 |
| ширина | 611 |
| высота | 1183 |
| Масса, кг, не более | 220 |

2.2 Подготовка шликера

Подготовка шликера произведена с помощью верхнеприводной мешалки ПЭ-8310 и пластиковой емкости.

Внешний вид и технические характеристики верхнеприводной мешалки ПЭ-8310 представлены на рисунке 5 и таблице 4 соответственно.



Рисунок 5 – Внешний вид верхнеприводной мешалки ПЭ-8310

Таблица 4 – Технические характеристики верхнеприводной мешалки ПЭ-8310

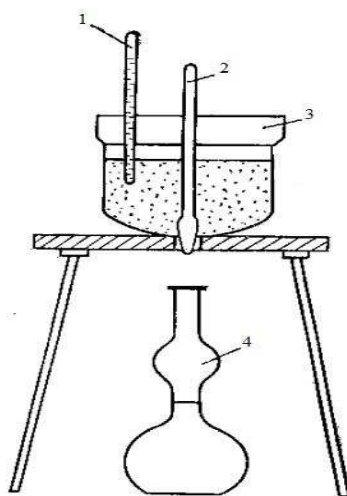
| | |
|----------------------------------|----------------|
| Число оборотов, об/мин | от 100 до 3000 |
| Объем перемешиваемой жидкости, л | от 0,25 до 10 |
| Мощность двигателя, Вт | 50 |
| Масса, кг | 3,8 |
| Габаритные размеры, мм | 155x350x230 |

Перемешивание осуществлено при 1000 об/мин, с постоянным подсыпанием глиняного порошка в пластиковую емкость.

2.3 Определение текучести

Определение текучести произведено с помощью вискозиметра, основанного на принципе действия вискозиметра Энглера.

Вискозиметр истечения Энглера представляет собой два вставленных друг в друга сосуда, соединенных между собой трубкой диаметром 6 мм. Внешний сосуд выполняет роль термостата, внутренний – емкость для испытуемого шликера. В нашем случае отсутствует внешний сосуд. Принципиальная схема представлена на рисунке 6.



1 – термометр; 2 – запорный стержень; 3 – сосуд-воронка; 4 – мерный сосуд приемник

Рисунок 6 – Схема вискозиметра

Вискозиметр устанавливается таким образом, чтобы сливная трубка была строго вертикальна по отношению к плоскости дна. Затем отверстие сливной трубки закрывают запорным стержнем, под выпускное отверстие устанавливают мерную колбу емкостью 100 мл. Испытуемый шликер заданного вещественного состава, увлажненный до сметанообразного состояния, пропускают через сито № 5 и заливают в цилиндр вискозиметра. Залитый шликер перемешивают три минуты, затем дают отстояться 30 секунд, после чего открывают сливное отверстие, включая секундомер (следят, чтобы шликер не загрязнял внутренние стенки узкой части мерной колбы). Как только уровень шликера в колбе достигнет метки, отключают секундомер и закрывают сливное отверстие.

Для точности измерений, эту последовательность выполняют несколько раз, затем находят среднее значение.

2.4 Определение рН шликера

Величину рН шликера определяют при помощи рН-метра рН-150 МИ с измерительным электродом марки «ЭС-10603» и «ЭСр-10103» в качестве электрода сравнения. На рисунке 7 представлена фотография прибора.



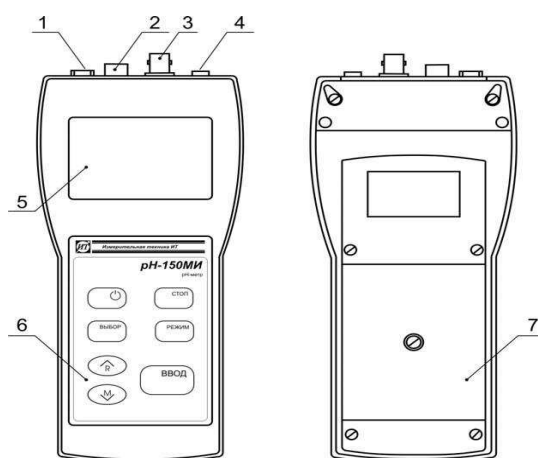
Рисунок 7 – рН-метр рН-150МИ

В основу работы положен потенциометрический метод измерения рН и Eh контролируемого раствора. При измерении рН (или Eh) растворов используется первичный измерительный преобразователь - электродная система, состоящая из измерительного электрода и электрода сравнения. Эти электроды мо-

гут представлять собой как отдельные устройства, так и быть объединены в одном корпусе (комбинированный электрод). Электродная система, погруженная в анализируемый раствор, развивает электродвижущую силу (ЭДС), пропорциональную показателю активности ионов водорода (рН) или соотношению концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-системы. ЭДС электродной системы зависит также от температуры анализируемого раствора. Для измерения температуры и учета ее влияния на электродную систему (термокомпенсации) используется первичный преобразователь – датчик температуры, построенный на основе терморезистора.

Значение рН выводится на дисплей преобразователя. Кроме этого на дисплеях могут выводиться результаты измерения ЭДС электродной пары и температуры среды в единицах мВ и °С соответственно

На рисунке 8 представлена схема прибора рН-метр рН-150 МИ. Технические характеристики рН-метра представлены в таблице 5.



1 – гнездо «6V...14V» – для подключения блока сетевого питания; 2 – разъем «СРАВН.» – для подключения электрода сравнения; 3 – разъем «ИЗМ.» для подключения комбинированного или измерительного электрода; 4 – Разъем «ТД» – для подключения датчика температуры; 5 – жидкокристаллический дисплей; 6 – панель управления; 7 – крышка отсека элементов батареи автономного источника питания

Рисунок 8 – Схема прибора рН-метр рН-150 МИ

Таблица 5 – Технические характеристики рН-метра рН-150 МИ

| Измеряемые показатели | Диапазон измерения | Дискретность |
|--|-------------------------|--------------|
| Активность ионов водорода, рН | -1...+14 | 0, 01 |
| Окислительно-восстановительный потенциал, мВ | -1999...+1999 | 1 |
| Температура анализируемой среды, °С | -10...+100 | 1 |
| Диапазон автоматической термокомпенсации, °С | -10...+100 | |
| Питание от сети переменного тока напряжением, В частотой, Гц или автономное от четырех встроенных батарей, В | 220±22 50±0,5 1,5 | |
| Мощность потребляемая от сети, В-А, не более | 8,0 | |
| Время работы от батареи (при режиме работы 4 часа в сутки), ч, не менее | 80 | |
| Габаритные размеры преобразователя, мм | 240x110x75 | |
| Масса преобразователя, кг | 0,8 | |

2.5 Определение плотности шликера

Метод основан на том что, исследуемый шликер с заданной концентрацией твердой и жидкой фаз, помещается в стеклянную колбу объемом 200 мл. Затем колба ставится на аналитические весы, которые показывают массу шликера (вес колбы предварительно учитывается, установкой пустой колбы, и обнулением весов). После этого результаты записываются, и рассчитывается плотность шликера по формуле:

$$\rho_{ш} = \frac{m_{ш}}{V_{ш}}, \quad (3)$$

где $m_{ш}$ – масса шликера, г;

$V_{ш}$ – объем шликера, см³.

Помимо этой формулы, если принять плотность воды равной единице, зная плотность сухой глины, и процентное соотношение жидкой и твердой фазы в шликере, можно рассчитать плотность шликера по формуле:

$$\rho_{\text{шл}} = \frac{W}{\rho_{\text{ж}}} + \frac{100 - W}{\rho_{\text{т.ф.}}} \quad (4)$$

где W – концентрация жидкой фазы в шликере, %;

$\rho_{\text{т.ф.}}$ – плотность твердой фазы, г/см³.

Значения плотности полученные по этим формулам очень близки. Разница между значениями составила не более 1%.

Для измерения взята колба объемом 200 мл, и аналитические весы марки RV 512 "OHAUS".

На рисунке 9 представлены аналитические весы RV 512 "OHAUS". Технические характеристики весов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Технические характеристики весов RV 512 "OHAUS"

| | |
|----------------------------------|-------|
| Наибольший предел взвешивания, г | 510 |
| Дискретность, мг | 0,1 |
| Погрешность, мг | ± 0,3 |
| Диаметр чашки весов, мм | 90 |



Рисунок 9 – аналитические весы RV 512 "OHAUS"

2.6 Обжиг готового изделия

Обжиг образцов осуществлялся в муфельной печи SNOL 30/1300, без принудительной сушки по режимам, предусматривающим максимальную температуру обжига 900...1050 °С.

Процесс обжига керамических материалов можно разделить на несколько периодов:

- досушка сырца (20...200 °С) – удаление примешанной влаги;
- прогрев изделий до максимальной температуры;
- выдержка при максимальной температуре;
- охлаждение изделий.

Режим обжига для керамических изделий запроектирован с учётом минералогического характера сырья и данных дилатометрического исследования.

В лабораторных условиях обжиг обычно ведут в течение 6–7 ч. В первый период подъем температуры до 200 °С для всех глин, независимо от минералогического типа сырья, должен быть одинаково осторожным (не более 2 °С в минуту), так как этот период является наиболее опасным.

Во второй период, начиная с температуры 200 до 800 °С, скорость подъема температуры колеблется с учётом данных дилатометрической кривой от 4 до 6 °С в минуту, а в период образования новых кристаллических фаз с 800 °С до максимальной температуры скорость подъема температуры должна быть не более 1,5 °С в минуту. Выдержка при конечной температуре рекомендуется не менее 1 ч.

На рисунке 10 приведен режим высокотемпературного обжига экспериментальных образцов. На рисунке 11 показан внешний вид печи SNOL 30/1300.

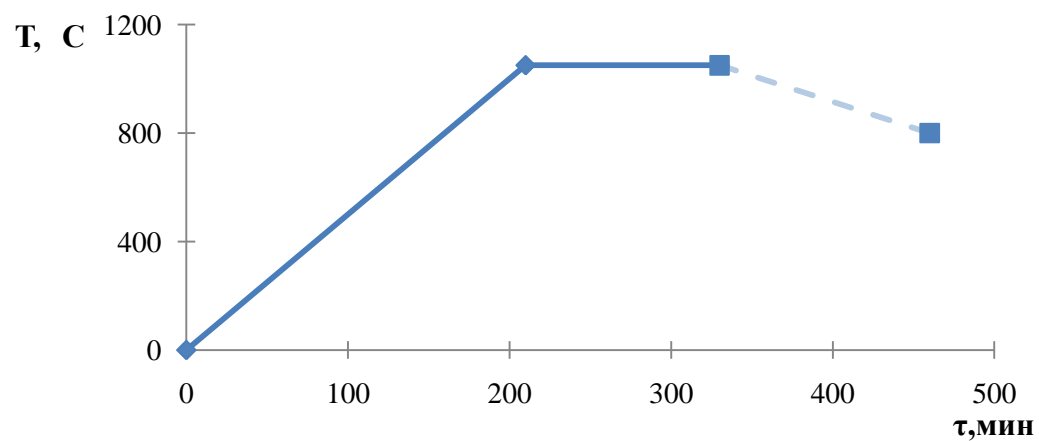


Рисунок 10 – Режим обжига лабораторных образцов

После завершения процесса образцы остывали в печи до комнатной температуры.



Рисунок 11 – Внешний вид печи SNOL 30/1300

3 Экспериментальная часть

3.1 Исследование свойств исходного сырья

В качестве исходных сырьевых глинистых пород использовали тугоплавкую глину Компановского месторождения.

Тугоплавкие глины слагают обычно нижнюю часть полезной толщи. Мощность их изменяется от 0,4...7,75 м, средняя 2,96. Цвет глин серый, светло-серый, желтый, серовато-белый, нередко с зеленоватым оттенком. Эти глины элевритистые, в нижней части залежи запесочены и имеют желтоватый оттенок за счёт присутствия гидроокислов железа. По минералогическому составу тугоплавкие глины каолинито-гидрослюдистые.

По содержанию высокодисперсных фракции ($< 0,001$ мм) тугоплавкие глины относятся к средне- и высокодисперсному глинистому сырью. Содержание высокодисперсных фракции колеблется от 36,8 до 84,0 %.

По пластичности глины относятся к группам средне- и высокопластичные (число пластичности 22,7–26,2). Преобладают среднепластичные глины.

Лабораторные керамические испытания показали, что тугоплавкие глины сильно- и среднеспекающиеся, низко- и среднетемпературного спекания. Цвет обожженных при температуре 1000...1150 °С образцов желтый, желто-красный и красный.

3.2 Влияние концентрации твердой фазы на текучесть, плотность шликера и время набора черепка

Содержание твердой фазы определяет вязкость шликера. Зависимости вязкости суспензий от концентрации дисперсной фазы изложены в многих работах. Некоторые из этих зависимостей применимы только для суспензий с низким содержанием твердой фазы.

К ним относятся следующие уравнения:

Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 C_v); \quad (5)$$

Дейбройта и Барджерса

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{l}{b} \right); \quad (6)$$

Куна

$$\eta = \eta_0 \{ 1 + [2,5 + \dots] \}; \quad (7)$$

Кургаева

$$\eta = \eta_0 [1 + 2C_v \left(\frac{l}{b} \right)], \quad (8)$$

где η – вязкость суспензии;

η_0 – вязкость дисперсионной среды;

C_v – объемная доля заполнения суспензии твердой фазой;

l, b – соответственно длинная и короткая ось частицы.

Эти уравнения не пригодны для расчета вязкости шликеров, представляющих собой высококонцентрированные суспензии. Как и в большинстве других уравнений, в них не предусматривается предел возможного объемного заполнения суспензии твердой фазой. Эта величина учитывается только в некоторых уравнениях, в уравнении Майклса она принимается равной 0,74. Значению предельного заполнения твердой фазой, равному 0,74, соответствуют плотноупакованные гексагональная и кубическая гранецентрированная системы при условии, что частицами, заполняющими объем, являются равновеликие шаровидные частицы. Уравнение Майклса имеет следующий вид:

—
—

(9)

Реальные шликеры отличаются от идеальных по форме частиц и по степени заполнения объема твердой фазой. Предельное заполнение объема шликера твердой фазой может быть больше и меньше 0,74. В связи с этим в уравнении Ванда объемная доля твердой фазы принимается равной 0,59, а в уравнении Муни - соответственно 0,71.

Однако эти уравнения также не могут быть применены при расчете вязкости шликеров.

В уравнении Майклса, модернизированном Ю. Е. Пивинским, учтена возможность реальных шликеров иметь различные значения предельного заполнения объема твердой фазой. Уравнение имеет следующий вид:

—
—

(10)

где $C_{V,crit}$ – предельно возможная объемная концентрация твердой фазы шликера.

Как известно из множества исследований, зависимость вязкости реальных шликеров от содержания жидкой фазы имеет вид кривой, которая при небольших концентрациях твердой фазы изменяет показания вязкости незначительно и при определенных значениях τ : $\dot{\gamma}$ резко возрастает. Кривые зависимостей смещены одна относительно другой. Такие различия в значениях вязкости реальных шликеров связаны с влиянием формы и размеров частиц, их распределением по фракциям, толщины и состава сольватных оболочек, степени стабилизации, структурирования и т.п.

Экспериментальные исследования на первых этапах работы заключались в определении времени истечения шликера в зависимости от концентрации в нем твердой фазы. Принудительное смешивание глинистого компонента с во-

дой осуществлялось в пропеллерной мешалкой. Оценку текучести шликера проводили по времени истечения через вискозиметр Энглера. Результаты эксперимента представлены на рисунке 12. Каждой точке графика соответствует три параллельных опыта.

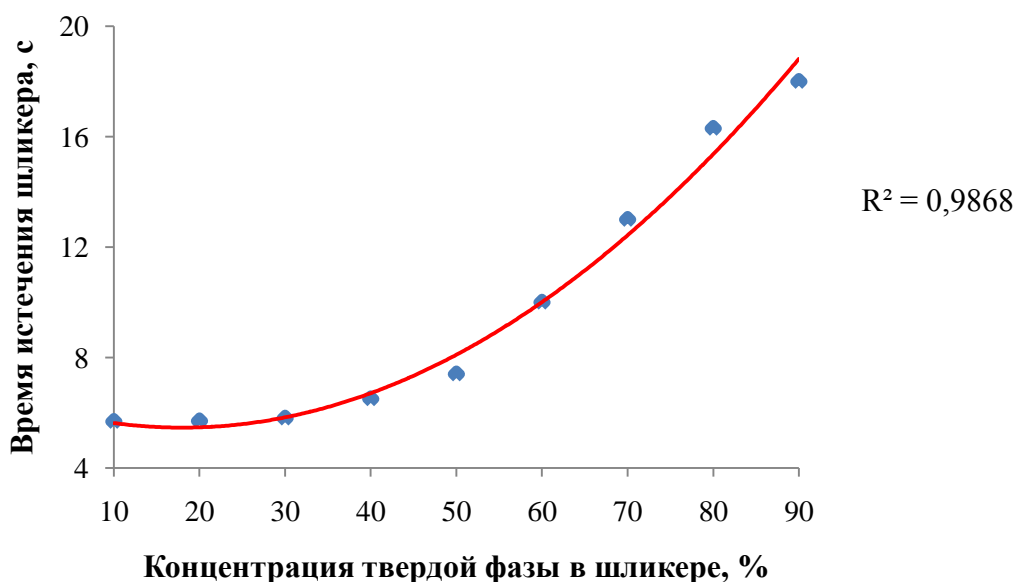


Рисунок 12 – Зависимость времени истечения шликера от концентрации в нем твердой фазы

Экспериментальная кривая на рисунке 12 подтверждается приведенными выше формулами: вязкость (время истечения) прямо зависит от объема дисперсной фазы, который возрастает на величину объема сольватной оболочки, окружающей частицу. Так как сольватная оболочка образуется за счет жидкой фазы шликера, то увеличение эффективного объема частиц происходит за счет объема жидкой фазы.

Время истечения шликера в зависимости от изменения концентрации в нем твердой фазы от 10 до 90 % составляло от 6 до 18 с.

Полученные экспериментальные зависимости плотности шликера от концентрации в нем твердой фазы представлены на рисунке 13. Каждой точке графика соответствует три параллельных опыта.

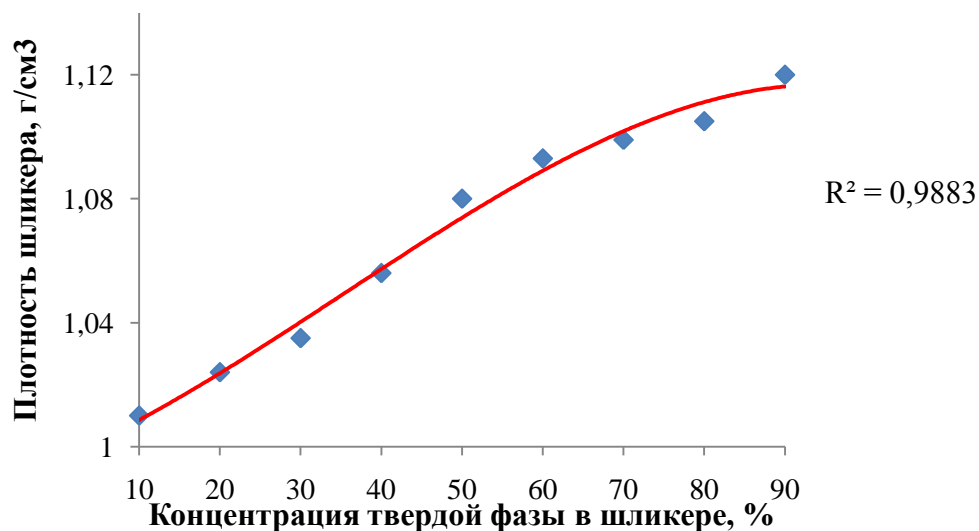


Рисунок 13 – Зависимость плотности шликера от содержания в нем твердой фазы

Плотность шликера рассчитана по формуле

$$\rho = \dots \quad (11)$$

Кроме того, так как плотность твердой фазы известна, плотность шликера была посчитана теоретически по формуле:

$$\dots \quad (12)$$

Полученные значения оказались практически идентичными. Разница между ними составила не более 1 %.

С увеличением концентрации твердой фазы в шликере, плотность шликера возрастает. Это связано с тем, что плотность дисперсионной среды, в данном случае воды, составляет приблизительно $0,99 \text{ г/см}^3$, в то время как плотность дисперсной фазы, в данном случае глины, составляет $1,14 \text{ г/см}^3$. Следовательно при увеличении в шликере концентрации твердой фазы, при постоянном объеме, плотность самого шликера будет увеличиваться, так как, глина является более плотным материалом, чем вода. Это подтверждает рисунок 13.

В дальнейшем осуществлено исследование времени набора черепка в зависимости от содержания в шликере твердой фазы.

Шликер заливался в пористую гипсовую форму, предназначенную для шликерного литья. Так как конструкция формы позволяла произвести замер толщины изделия без каких-либо специальных устройств, толщина измерялась линейкой. Толщина стенки получаемого изделия была выбрана равной 3 мм, так как большинство майоликовых изделий имеют толщину, близкую к выбранной. Результаты эксперимента представлены на рисунке 14. Каждой точке графика соответствует три параллельных опыта.

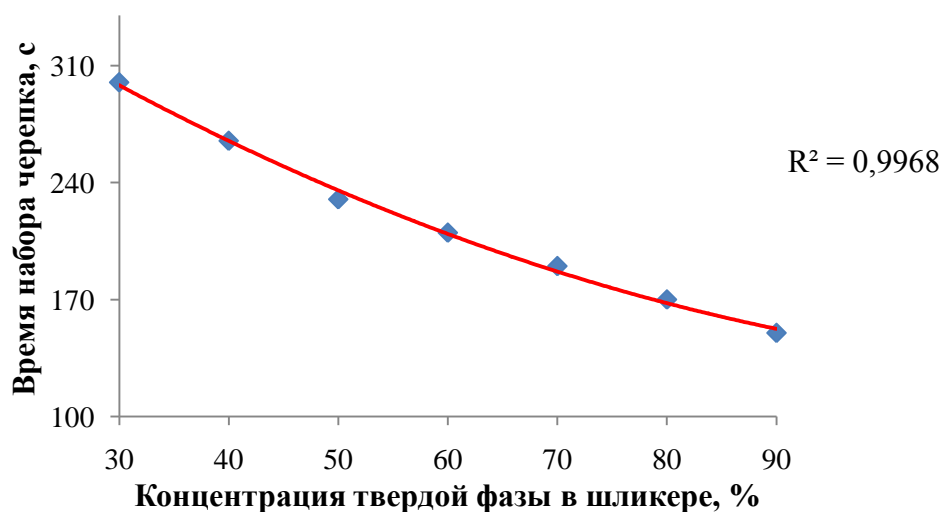


Рисунок 14 – Зависимость времени набора черепка от концентрации в шликере твердой фазы

С увеличением концентрации твердой фазы в шликере, время набора черепка возрастает. Это связано с тем, что с увеличением содержания жидкости скорость литья падает, так как при одной и той же скорости отсоса жидкой фазы на стенках формы оседает меньше частиц чем в случае высокого содержания твердой составляющей. Минимальное время набора черепка (150 с) обеспечивается при концентрации твердой фазы – 90 %.

3.3 Влияние рН показателя шликера на время его истечения

Регулирование свойств шликеров, стабилизированных электролитами, производят изменением рН путем увеличения в растворе концентрации ионов H^+ либо OH^- . Влияние рН среды при этом рассматривается как влияние фактора, изменяющего величину ζ -потенциала, толщину диффузной части двойного электрического слоя.

Дисперсионная среда меняет значения рН благодаря частичному растворению в ней дисперсной фазы, наблюдаемому даже у материалов, практически нерастворимых. Часть материалов образует суспензии, рН которых становится меньше рН используемой дистиллированной воды (< 7 , если рН воды равна 7); суспензии других материалов имеют рН больше, чем у применяемой дистиллированной воды. Таким образом, все материалы можно разделить на две группы: кислые (подкисляющие дисперсионную среду) и основные (подщелачивающие ее).

При изменении рН от 0 до 14 путем добавления HCl или $NaOH$ в двух определенных пределах шликер стабилизируется. Уровень стабилизации зависит от исходных значений рН шликеров. Как было определено в работах многих исследователей, минимум вязкости шликеров, приготовленных с одинаковым соотношением т:ж, если они не тиксотропны, соответствует лучшей стабилизации дисперсной фазы шликеров. Судя по этому признаку показано, что лучшее разжижение и, соответственно, максимальная стабилизация у шликеров с кислыми материалами наблюдается при добавлении $NaOH$, а с основными – при добавлении HCl .

Повышение концентрации гидроксильных ионов путем добавления $NaOH$ приводит к увеличению ζ -потенциала, который становится максимальным при рН = 11,4. Дальнейшее повышение концентрации щелочи в системе резко снижает электрокинетический потенциал. Повышению электрокинетического потенциала при рН до определенной степени способствует то, что H^+ соединяясь с ионами OH^- , уходят из диффузной зоны двойного слоя, замещаясь катионами

металла (в данном случае Na^+), что приводит к расширению диффузного слоя. Повышению ζ -потенциала способствует также увеличение насыщенности адсорбционного слоя потенциалопределяющими ионами. При дальнейшем повышении рН ($>11,4$) происходит снижение отрицательного электрокинетического потенциала за счет сжатия диффузионной части двойного электрического слоя под действием высокой ионной силы раствора.

Понижение рН при добавках соляной кислоты приводит к снижению адсорбционной плотности OH^- и одновременному уменьшению отрицательного ζ -потенциала. Изоэлектрическая точка находится при рН = 3. При этом значении рН вся система становится электронейтральной. Максимальная агрегативная устойчивость суспензии при рН = 11,4, т. е. когда значение ζ -потенциала достигает своей максимальной величины. При этих значениях рН шликеры приобретают лучшие литейные свойства. Для установления зависимости времени истечения шликера от его рН показателя, был выбран шликер с содержанием твердой фазы 50%, так как он обладает наиболее оптимальными параметрами (временем истечения и плотностью шликера) для литья. Из уже проведенных исследований, описанных во многих источниках, известно что наиболее низким временем истечения, обладают шликеры, рН показатель которых равен либо 1-3, либо 10-12. В связи с этим область рН показателя от 5 до 10 исследована не была, поскольку шликеры с этими показателями обладают плохими литейными свойствами. Для достижения показателя рН от 1 до 4, добавлялась соляная кислота, а для достижения рН от 10 до 14 добавлялся гидроксид натрия. Показатель рН, определяемый рН-метром рН-150МИ, определялся добавлением вышеуказанных веществ в шликер до достижения нужного показателя. Результаты эксперимента представлены на рисунках 15 и 16. Каждой точке графика соответствует три параллельных опыта.

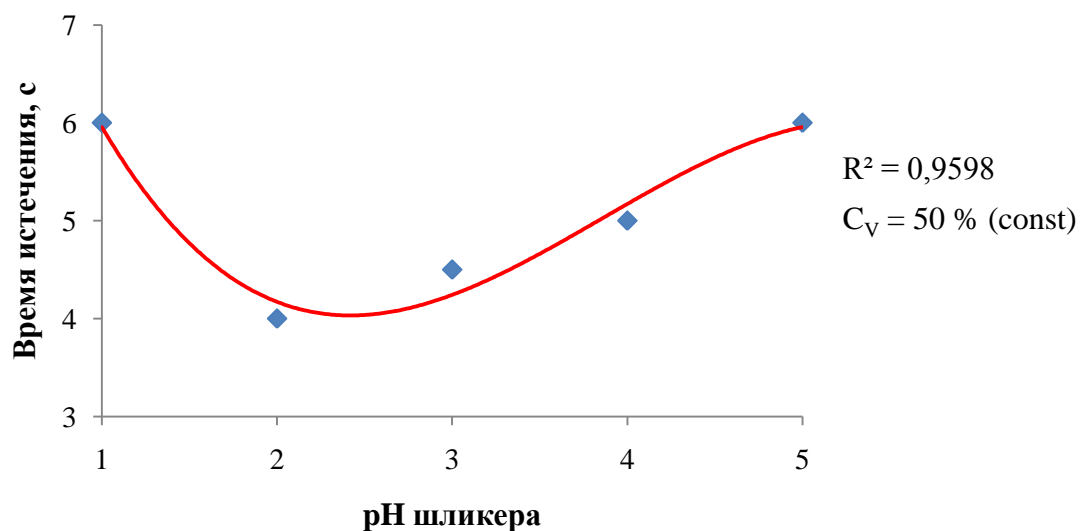


Рисунок 15 – Зависимость времени истечения шликера от pH (кислая среда).

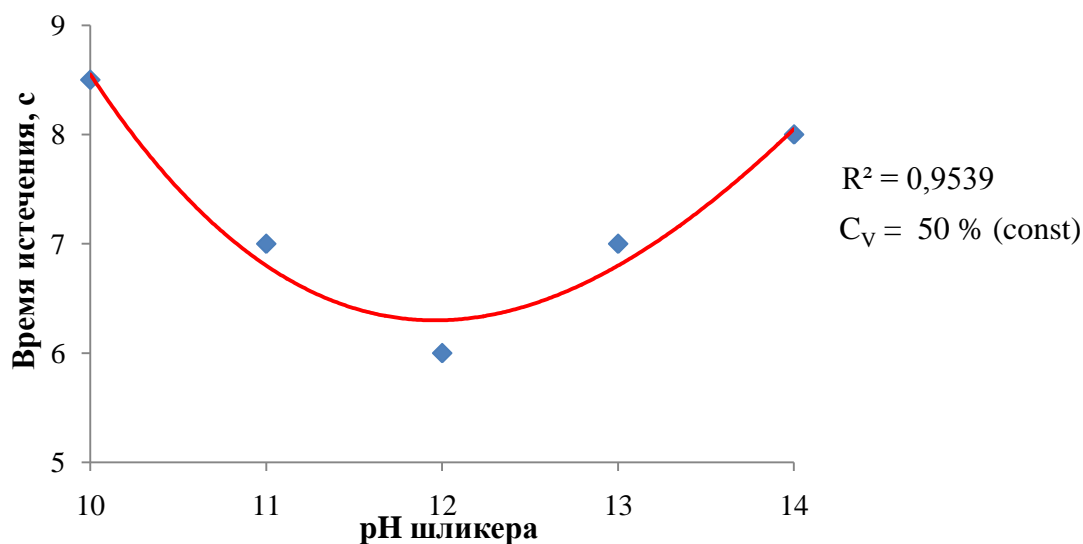


Рисунок 16 – Зависимость времени истечения шликера от pH (щелочная среда).

Максимальная агрегативная устойчивость суспензии исследуемого глинистого шликера наблюдается при $\text{pH} = 2$, т. е. когда значение ζ -потенциала достигает своей максимальной величины. При этих значениях pH шликер приобретает лучшие литейные свойства. Минимальное время истечения достигнуто при pH равном двум и соответствует 4 с.

3.4 Влияние содержания электролита на плотность и текучесть шликера

Управление свойствами шликеров основано на регулировании толщины гидратных оболочек, заряда, дисперсности частице использованием ионного обмена, вызываемого введением различных электролитов (сода и жидкое стекло), а также вводом малых количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эффективность действия добавок повышается при комбинированном вводе электролитов и ПАВ, что снижает расход электролитов в 1,5–2 раза. Между твердой и жидкой фазой при приготовлении шликера протекают сложные физико-химические процессы - ионный обмен и другие, определяющие взаимодействие жидкой и твердой фаз и обеспечивающие соответствующие качества шликера. Возможность регулирования свойств шликера основывается на природе глинистых частиц, имеющих электрически активную поверхность. Глинистая частица имеет на поверхности два слоя ионов. Отрицательно заряженные ионы, остающиеся при диссоциации на поверхности частиц, составляют внутреннюю обкладку двойного слоя. Ионы отдиссоциированные, несущие положительный заряд, составляют внешнюю обкладку этого слоя. Несмотря на то, что в целом глинистая частица электронейтральная, ее поверхность способна адсорбировать ионы из дисперсионной среды, что объясняется наличием дефектов в местах нарушения кристаллической решетки. Диссоциированные ионы создают диффузный слой вокруг частицы (диффузные ионы), а адсорбированные коллоидной частицей - адсорбированные ионы. Так создается вокруг глинистой частицы адсорбированный комплекс. Он является постоянным для данной глины и зависит от условий образования глины. Характерной особенностью адсорбированных глинистой частицей ионов и в первую очередь водородных является способность замещаться катионами одно-, двух-, трехвалентных металлов.

Ионы окружены сольватными оболочками различной толщины в зависимости от природы иона – чем больше толщина, тем меньше радиус самого иона

(у двух- и трехвалентных ионов меньше, чем у одновалентных). При взаимном замещении друг друга ионы переходят со своими сольватными оболочками. Чем больше водных оболочек в адсорбированном слое, тем выше пластичность глины. При замещении в адсорбированном слое частиц одновалентных катионов двухвалентными снижается пластичность глины.

При добавлении в шликер электролитов (сода, жидкое стекло) адсорбированный комплекс глинистых компонентов насыщается натрием (глина – $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{глина} - \text{Na} + \text{CaCO}_3$; глина – $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{глина} - \text{Na} + \text{CaSiO}_3$). Одновременно ионы-коагулянты Ca^{2+} и Mg^{2+} переходят в труднорастворимое состояние – CaCO_3 , MgCO_3 и CaSiO_3 , освобождают воду, ранее находившуюся в их гидратной оболочке, что приводит к накоплению в системе свободной воды и повышению текучести шликера (при неизменной влажности). Кроме того, с замещением ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Na^+ снижается экранирующее действие адсорбированного слоя ионов глинистой частицы, отчего повышается ее остаточный отрицательный заряд, что способствует отталкиванию глинистых частиц друг от друга.

Вода в шликере (суспензии) используется на образование сольватных оболочек вокруг частиц (прочно связанная вода); диффузных оболочек (рыхло связанная вода) и на заполнение объема между частицами (свободно примененная вода). Применение электролитов-разжижителей освобождает значительное количество диффузной воды и переводит ее в свободную воду, что повышает подвижность, текучесть и литейные свойства шликера при пониженной влажности его. Высокая разжижающая способность растворимого стекла ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) также обусловлена образованием коллоидной кремнекислоты вследствие гидролитического ее распада в воде. Коллоидная кремнекислота адсорбируется поверхностью глинистых частиц, а высвобождающаяся при этом значительная часть воды разжижает шликер.

Наличие в составе сорбированного комплекса катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} уменьшает текучесть шликера. Чрезмерное увеличение электролитов в шликере вызывает явление структурообразования, проявляющееся в его загустевании

(тиксотропия) при некотором выстаивании в спокойном состоянии. Это объясняется тем, что количество, например, катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , не вступивших в соединение с анионами электролитов, накапливается в системе, отбирает часть свободной воды в свои гидратные оболочки, вызывая загустевание шликера. При этом катион Na^{+} со своими сольватными оболочками-, присоединяется к глинистой частице, уменьшая ее подвижность.

Результаты эксперимента представлены на рисунках 17 и 18. Каждой точке графика соответствует три параллельных опыта.

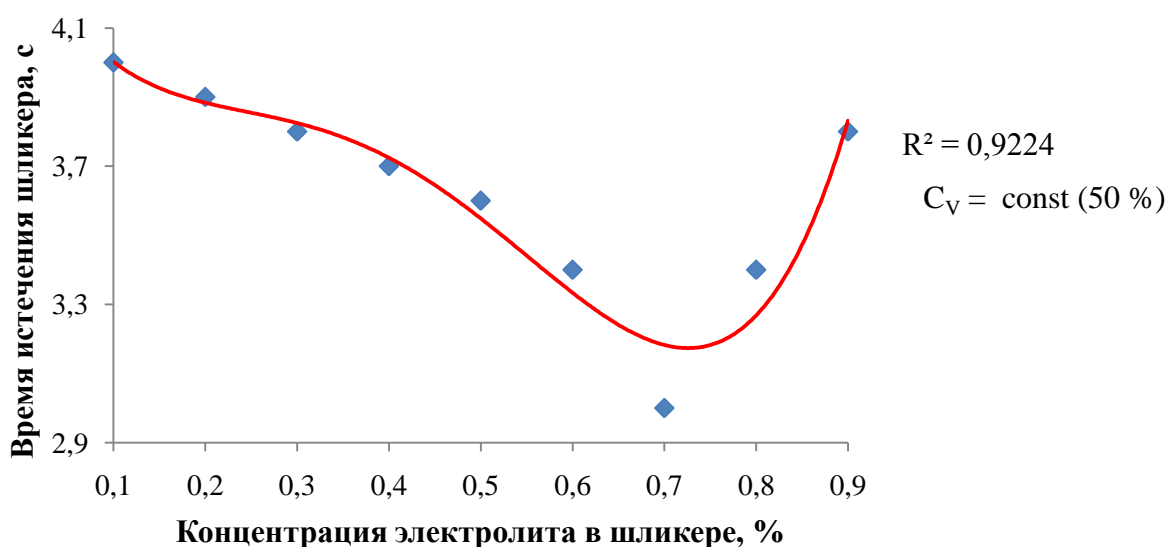


Рисунок 17 – Зависимость времени истечения шликера от концентрации в нем электролита

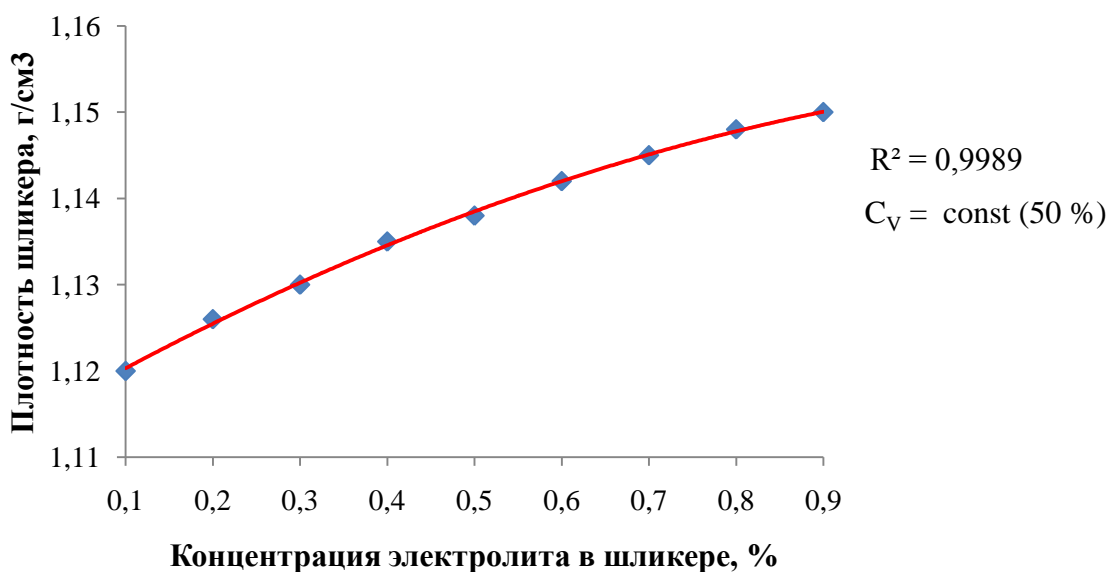


Рисунок 18 – Зависимость плотности шликера от концентрации в нем электролита

При содержании в шликере электролита 0,7 % достигается максимальная текучесть 3 с.

С увеличением концентрации электролита в шликере, плотность шликера возрастает и достигает максимальных значений ($1,15 \text{ г/см}^3$) при минимальном времени истечения (3 с). Это связано с тем, что плотность шликера при концентрации в нем твердой фазы 50 % составляет $1,08 \text{ г/см}^3$, а плотность электролита, в данном случае Na_2SiO_3 , составляет $2,61 \text{ г/см}^3$. Следовательно при увеличении в шликере концентрации электролита, при постоянном объеме, плотность самого шликера будет увеличиваться, так как, электролит является более плотным материалом, чем сам шликер (рисунок 18).

При установленных технологических параметрах литейных масс изготовлены образцы майолики различной конфигурации, представленные на рисунках 19 и 20.

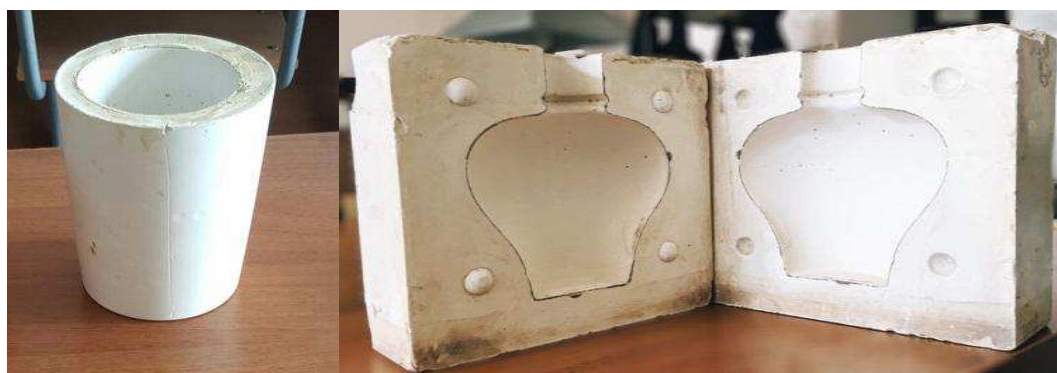


Рисунок 19 – Гипсовые формы для изготовления майоликовых изделий



Рисунок 20 – Экспериментальные образцы майоликовых изделий

По ГОСТу 32094-2013 водопоглощение майоликовых изделий из масс на основе беложгущихся глин, к которым относится глина Компановского месторождения, не должно превышать 12 %. Для полученных экспериментальных образцов, обожженных при $T=1050$ °С, водопоглощение составило 4,5 %, что соответствует требованиям ГОСТа 32094-2013.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены различные способы формования. В данной исследовательской работе наиболее приемлемым с точки зрения технологичности выбран способ холодного шликерного литья.

2. Установлены оптимальные параметры: содержание твердой фазы – 50 масс. %; pH – 11; содержание электролита (Na_2SiO_3) – 0,7 масс. % обеспечивающие оптимальные литейные свойства шликера: текучесть – 3 с; время набора черепка 240 с и высокую агрегативную и седиментационную устойчивость.

3. Для полученных экспериментальных образцов майоликовой керамики с установленными параметрами шликера, обожженных при $T=1050\text{ }^\circ\text{C}$, водопоглощение составило 4,5 %, что соответствует требованиям ГОСТа 32094-2013.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hammadi, L. Improving of the mechanical and rheological properties of slip of ceramic / L. Hammadi // Construction and building materials. – 2018. – V. 173. – P. 118-123.
2. Nigai, P. M. The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties / P. M. Nigai // Ceramics international. – 2017. V. 43, № 2. – P. 1747-1754
3. Integrated Process of Ceramic Slip Using Rotating Technique: educational edition / R. M. Abdul, H. S. Nor, S. Farrahshaida. – Malaysia: Universiti Teknologi MARA, 2014. – 267 p.
4. Michele, D. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification / D. Michele, R. Mariarosa, Z. Chiara // Applied clay science. – 2014. – V. 96. – P. 91-109.
5. Pampuch, R. An Introduction to Ceramics : educational edition / R. Pampuch. – London : Springer, 2014. – 91 p.
6. ГОСТ 32094-2013 Посуда майоликовая. Технические условия. – Введ. 01.07.2014 – Москва: Стандартинформ, 2014. – 8 с.
7. Somiya, Sh. Handbook of Advanced Ceramics : Materials, Applications, Processing, and Properties : educational edition / Sh. Somiya. - New York : Academic Press, 2013. – 1229 p.
8. Shi, F. Ceramic Materials. Progress in Modern Ceramics : educational edition / F. Shi. – Seattle : InTech, 2012. – 228 p.
9. Гропянов, А. В. Высокотемпературная керамика на основе элементов II группы : учеб. пособие / А. В Гропянов, И.С. Михайлова. – Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2011. – 61 с.
10. Салахов, А. М. Керамика для технологов : учебное пособие / А. М. Салахов, Р. А. Салахов. - Казань : Изд-во гос. технол. ун-та, 2010. – 232 с.
11. Heimann, R. Classic and Advanced Ceramics : from Fundamentals to Applications : educational edition / R. Heimann. – Wiley : VCH, 2010. – 573 p.

12. Скворцов, А. В. Электрокинетический потенциал глиняных масс и его влияние на технологические свойства керамических материалов: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Скворцов Александр Владимирович. – Казань, 2009. – 200 с.
13. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Н. М. Бобкова. - Минск : Выш. Шк., 2007. – 301 с.
14. Barry, C. C. Ceramic Materials: Science and Engineering : educational edition / C. C. Barry, N. M. Grant. – Birmingham : Springer, 2007. – 716 p.
15. Иванова, А. В. Технологические испытания глин : учебное пособие / А. В. Иванова, Н. А. Михайлова. - Екатеринбург : ЕГУ, 2005. – 41 с.
16. Кондратенко, В. А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства : учебное пособие / В. А. Кондратенко. - Москва : Композит, 2005. – 512 с.
17. Погребенков, В. М. Технология тонкой и строительной керамики : учебное пособие / В. М. Погребенков. - Томск : ТПУ, 2005. – 109 с.
18. Пат. 2278088 Российская Федерация, МПК С04В33/132, С04В33/24. Керамическая масса для изготовления майоликовых изделий / Сат Куру Ламажапович ; заявитель и патентообладатель Тывинский государственный университет. – № 2004134141/03 ; заявл. 24.11.2004; опубл. 20.06.2006, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.
19. Сулименко, Л. М. Общая технология силикатов : учебное пособие / Л. М. Сулименко. - Москва : Инфра-М, 2004. – 335 с.
20. Климош, Ю. А., Левицкий И. А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов / Ю. А. Климош, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2004. - № 11. – С. 19-21.
21. Матренин, С. В. Техническая керамика : учебное пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. - Томск : Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
22. Гончикова, Е. В. Керамические материалы : учеб. пособие / Е. В. Гончикова, З. М. Гончиков. - Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2003. – 64 с.

23. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / И. Я. Гузман. - Москва : ООО РИФ "Стройматериалы", 2003. – 496 с.
24. Захаров, А. И. Конструирование керамических изделий : учебное пособие / А. И. Захаров. - Москва : РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002. – 196с.
25. Пат. 2153479 Российская Федерация, МПК 7 С04В33/00, С04В33/13. Майоликовая масса / Логинов В.М ; заявитель и патентообладатель ЗАО Объединение Гжель. – № 98123583/03 ; заявл. 29.12.1998; опубл. 27.07.2000, Бюл. № 17 (Ш ч.). – 4 с.
26. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов : учебное пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов. - Киев : Высш.шк., 1990. – 399с.
27. Французова, И. Г. Общая технология фарфорофаянсового производства : учебное пособие для сред. ПТУ / И. Г. Французова. - Москва : Высш.шк., 1986. – 154с.
28. Балкевич, В. Л. Техническая керамика : учебное пособие для ВТУ-Зов / В. Л. Балкевич. – Москва : Стройиздат, 1984. – 256 с.
29. Добровольский, А. Г. Шликерное литье : учебное пособие / А. Г. Добровольский. – Москва : Металлургия, 1977. – 240 с.
30. Мороз, И. И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности : справочник / И. И. Мороз, М. С. Комская, М. Г. Сивчикова. – Москва: Легкая индустрия, 1976. – 296с.
31. ГОСТ 9169-75 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. – Введ. 01.07.1976 – Москва: Стандартинформ, 1976. – 6 с.
32. Будников, П. П. Сборник трудов по химии и технологии силикатов : науч. изд. / П. П. Будников, Ю. М. Бутт, М. А. Матвеев. – Москва : Промстройиздат, 1975. – 428 с.
33. Мороз, И. И. Фарфор, фаянс, майолика : учебное пособие / И. И. Мороз. – Москва : Техника, 1975. – 352 с.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения
институт
Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
А.Ф. Шиманский
подпись / инициалы, фамилия
« » 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

Исследование и разработка технологических режимов получения майоликовых
изделий из глинистого сырья
тема

Научный руководитель

доц., канд.техн.наук

подпись, дата должность, ученая степень

Э.М Никифорова

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

М.-Ч.С.Чумбурел

инициалы, фамилия

Красноярск 2019