

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.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследование и разработка состава и технологических режимов получения низкотемпературного фарфора и фаянса на базе вторичных материальных ресурсов

тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

_____ доц., канд.техн.наук

подпись, дата должность, ученая степень

Э.М. Никифорова

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

Л.Ю. Карпюк

инициалы, фамилия

Рецензент

_____ зав. каф. химии

подпись, дата с.н.с., д-р техн. наук

должность, ученая степень

Т.В. Ступко

инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме «Исследование и разработка состава и технологических режимов получения низкотемпературного фарфора и фаянса на базе вторичных материальных ресурсов».

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

подпись, дата

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

подпись, дата

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

подпись, дата

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Охрана труда и окружающей среды
наименование раздела

подпись, дата

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Экономическая часть
наименование раздела

подпись, дата

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

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
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 __ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации

Студенту Карпюк Любви Юрьевне

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 17-25М

номер

Направление (специальность) 22.04.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Исследование и разработка состава и технологических режимов получения низкотемпературного фарфора и фаянса на базе вторичных материальных ресурсов»

Утверждена приказом по университету № 16233/с от 09.11.2017 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 по производственной и преддипломной практике, отчет по научно-исследовательской работе

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть, Охрана труда и окружающей среды, Экономическая часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР

подпись

Э.М. Никифорова

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

подпись,

Л.Ю. Карпюк

инициалы и фамилия студента

« » 20 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная магистерская диссертация по теме «Исследование и разработка состава и технологических режимов получения низкотемпературного фаянса и фарфора на базе вторичных материальных ресурсов» содержит 96 страницы текстового документа, 63 использованных источника, 28 рисунков, 24 таблицы.

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАРФОР , НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЯНС, КВАРЦПОЛЕШПАТОВЫЙ ПЕСОК, СПЕКАНИЕ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ.

Объектом исследования является фарфор и фаянс низкотемпературного обжига.

Цель работы – разработка составов и технологических режимов получения фарфоро-фаянсовых спеков с использованием техногенных продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- обосновать возможность замены традиционного сырья для производства фарфора и фаянса (каолин, кварц, полевой шпат) на местные сырьевые материалы, включая отходы промышленности;

– исследовать физико-химические и технологические свойства исходных сырьевых материалов;

– разработать составы керамических масс и технологические режимы получения фарфоро-фаянсовых изделий;

– исследовать микроструктуру спеков и их эксплуатационные характеристики.

Актуальность работы и практическая значимость состоит в решении проблемы использования местных сырьевых материалов, обеспечивающих получение фарфоро-фаянсовых изделий с конкурентными эксплуатационными свойствами при пониженных температурах.

В работе установлено, что использование местных сырьевых материалов позволит получить низкотемпературный фарфор и фаянс на основе отходов Сорского молибденового комбината.

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ	8
1 Литературный обзор	10
1.1 Традиционное сырьё для производства фарфора и фаянса	10
1.2 Технологические аспекты производства фарфора и фаянса	13
1.2.1 Составы фарфоровых и фаянсовых масс	13
1.2.2 Технологические процессы производства фарфора и фаянса	15
1.2.3 Технические решения по снижению температуры обжига фарфоро- фаянсовых масс	17
1.3 Теоретические предпосылки возможности снижения температуры обжига фарфоро-фаянсовых масс	23
1.3.1 Физико-химические процессы, протекающие при обжиге	23
2 Методическая часть	38
2.1 Получение керамических материалов	38
2.1.1 Подготовка и исследование исходных сырьевых материалов	38
2.1.2 Сушка и высокотемпературный обжиг	40
2.1.3 Исследование микроструктуры обожженных образцов	42
2.2 Методы испытаний	43
2.2.1 Определение плотности	44
2.2.2 Определение водопоглощения	44
2.2.3 Определение усадки	45
2.3 Планирование эксперимента	45
2.3.1 Факторы	46
2.3.2 Полный факторный эксперимент	47
2.3.3 Свойства полного факторного эксперимента типа 2^k	48
2.3.4 Полный факторный эксперимент и математическая модель	49
2.3.5 Требования к фарфоро-фаянсовым изделиям	51
3 Экспериментальная часть	53
3.1 Выбор параметров оптимизации и факторов воздействия	59
3.2 Определение ошибки опыта	60
3.3 Обработка результатов исследования для фарфоровых масс	64

4 Экономическая часть	70
4.1 Смета затрат на проведение работы.....	70
4.1.1 Материальные расходы	70
4.1.2 Расходы на оплату труда.....	71
4.1.3 Отчисления на социальные нужды	72
4.1.4 Суммы начисленной амортизации	72
4.1.5 Прочие расходы	73
4.2 Оценка экономического эффекта от использования результатов работы	74
5 Охрана труда и окружающей среды.....	76
5.1 Анализ условий проведения эксперимента в отношении возможных опасных и вредных факторов	76
5.2 Физико-химическая и токсикологическая характеристика применяемых и образующихся веществ и материалов	77
5.3 Характеристика помещения для проведения работ	78
5.3.1. Микроклимат.....	78
5.3.2. Освещение	80
5.4 Противопожарная характеристика помещения	83
5.5 Противопожарные меры безопасности.....	83
5.6 Электробезопасность	84
5.7 Мероприятия по защите от выявленных опасностей.....	85
5.8 Охрана окружающей среды	85
Заключение	89
Список использованных источников	90

ВВЕДЕНИЕ

В начале 18 века фарфор считался в Европе редким и желанным предметом роскоши. В этот период была проведена поисковая научно-технологическая работа, которая в результате привела к разработке технологии производства фарфора. Первые изделия из раннего русского фарфора были небольшими: фарфоровые пуговицы, чашки, табакерки, курительные трубки, декоративные части для столовых предметов (ножей и вилок), набалдашники для тростей. К сожалению, на сегодня российский рынок производства фарфора является самым слабым на посудном отечественном рынке. До распада СССР (на 1989 год) в стране было 59 заводов, выпускающих продукцию из фарфора, а в 2018 году их осталось около десяти, причём с загруженностью меньше чем на 20 % от максимальной мощности.

Фарфоровая масса изготавливается из тонких смесей каолинов и огнеупорных глин, кварца, полевого шпата и других алюмосиликатов, а также включает множество различных добавок.

К началу проведения экономических реформ в России в фарфоро-фаянсовой промышленности был накоплен значительный промышленный и научно-технический потенциал, однако, технический уровень развития фарфоро-фаянсовой промышленности значительно отставал от мирового - эксплуатируемое оборудование и технологические линии характеризовались высокой материало- и энергоемкостью. При этом для отрасли характерна узкая специализация предприятий по виду массы, то есть каждый завод выпускает только один вид керамики, причём большинство предприятий отрасли – фарфоровые заводы, изготавливающие изделия только из традиционного твёрдого фарфора.

Основные тенденции развития фарфоро-фаянсовой промышленности России: создание малых предприятий, специализирующихся на выпуске художественно-декоративных изделий; увеличение доли экспорта ведущими

предприятиями; внедрение информационных систем; попытки решить проблемы формирования сырьевой базы.

Снижение температуры обжига фарфора и фаянса является первоочередной задачей и решается за счёт использования сырьевых компонентов, активизирующих спекание керамических масс в интервале температур 1000 – 1200 °С. Это позволит проводить обжиг без применения газа и жидкого топлива в электрических печах, уменьшить разброс температуры, снизить энергозатраты, стабилизировать усадку, улучшить структуру и функциональные свойства низкотемпературной тонкой керамики. Кроме этого стоит проблема расширения сырьевой базы производства, в том числе, за счёт использования отходов промышленности.

Таким образом, *актуальность работы и практическая значимость* состоит в решении проблемы использования местных сырьевых материалов, обеспечивающих получение фарфоро-фаянсовых изделий с конкурентными эксплуатационными свойствами при пониженных температурах за счет использования кварц-полевошпатового сорского песка.

Целью работы является разработка составов и технологических режимов получения фарфоро-фаянсовых спеков с использованием техногенных продуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- обосновать возможность замены традиционного сырья для производства фарфора и фаянса (каолин, кварц, полевой шпат) на местные сырьевые материалы, включая отходы промышленности;
- исследовать физико-химические и технологические свойства исходных сырьевых материалов;
- разработать составы керамических масс и технологические режимы получения фарфоро-фаянсовых изделий;
- исследовать микроструктуру спёков и их эксплуатационные характеристики.

1 Литературный обзор

Обзор проведён в направлении анализа составов и технологических режимов получения низкотемпературного фаянса и фарфора на базе вторичных материальных ресурсов, а также теоретических предпосылок снижения температуры обжига фарфоро-фаянсовых спеков.

1.1 Традиционное сырьё для производства фарфора и фаянса

Основные виды керамических материалов: фарфор, фаянс, тонкокаменные изделия, майолика, терракота, гончарная керамика, шамотная керамика.

Фарфор – вид керамики белого цвета с плотным раковистым изломом. Является высшим достижением керамической технологии. В качестве основных компонентов для изготовления фарфора используют огнеупорные беложгущиеся глины и каолины, кварц и полевые шпаты (соотношение пластичных и отощающих материалов 1:1). Различают мягкий и твёрдый фарфор. Отличительными признаками: белизна, просвечиваемость, механическая прочность, твёрдость, термическая и химическая стойкость. Область применения разнообразна – от изготовления посуды и изделий технического назначения до создания уникальных произведений искусства.

Фаянс – керамика белого цвета с мелкопористым изломом. Для изготовления используют огнеупорные беложгущиеся глины, кварц и различные добавки. Имеет непрозрачный пористый черепок, температура утильного обжига превышает температуру политого. Различают мягкий и твёрдый фаянс. Область применения распространяется на изготовление посуды, изделий технического назначения, декоративных изделий, строительной керамики.

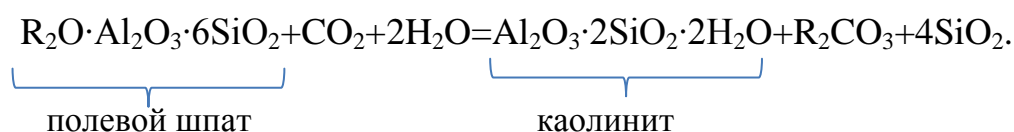
Основные сырьевые материалы делят на пластичные (глинистые) и непластичные. Глинистыми материалами являются каолины, огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие глины, в том числе и пластифицирующие добавки

– бентониты. Непластичные материалы в зависимости от характера действия разделяют на отошающие – шамот, получаемый путём обжига глины и каолинов, бой обожжённых изделий, кварцевый песок и другие; плавни - полевой шпат или его заменители – пегматит, нефелиновый сиенит, тальк, доломит, мел и др.

К пластичным материалам относятся глины, каолины и бентониты. Эти материалы в соединении с определённым количеством воды образуют пластичную массу, а после обжига приобретают прочность камня.

Глинистые материалы являются продуктами разрушения (выветривания) изверженных горных пород под воздействием сложного комплекса процессов: механических (воды, ветра, ледников), физических (нагревание, охлаждение), химических (воздействие влаги, кислорода и углекислоты воздуха), бактериологических (гниение органических примесей).

Образовавшиеся в результате физико-химических и бактериологических процессов разрушения полевошпатовых пород (гранитов, гнейсов, порфиров, пегматитов и др.), их переотложения и преобразования глинистые материалы представляют собой тонкообломочные осадочные породы, состоящие из водных алюмосиликатов состава $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ с остатками первозданных материнских пород. В результате химических превращений щелочных минералов и гидролиза силикатов с присоединением к остатку конституционной воды образовался минерал каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Значительную роль в процессах каолинизации играют гумусовые кислоты, циркулирующие в толще материнских пород. Процесс химического разложения (каолинизации) полевошпатовых пород с образованием каолинита схематически может быть выражен уравнением:



Каолин – глинистая порода, состоящая преимущественно из каолинита, а также минералов каолинитовой группы – накрита, дикита и галлуазита и

незначительных количеств примесей других минералов. Каолины имеют ясно выраженное кристаллическое строение.

Отощающие материалы участвуют в изменении свойств массы и в формировании черепка изделий. Они препятствуют сокращению размеров изделия при сушке и обжиге, влияют на пластичность масс. Также их используют для регулирования технологических свойств формовочной массы и литейных свойств шликеров, а также получения изделий с заданными свойствами.

К плавням относятся материалы, которые при максимальной температуре обжига или плавятся и переходят в расплав, или образуют с другими материалами массы силикаты (расплавы), способствующие образованию прочного материала. От количества образующегося расплава зависит степень спекания материала. Необходимо также учитывать, что плавни на определенных стадиях изготовления изделий (например, при формовании и сушке) выступают как отощающие материалы. Плавнями являются полевые шпаты (альбит, ортоклаз, анортит), кварцполевошпатовое сырье, пегматиты, сиениты и др. Плавни обеспечивают появление стекловидной фазы за счёт их расплавления. Стекловидная фаза соединяет частицы массы, заполняет поры, повышая плотность черепка; в количестве до 45 – 50 % увеличивает прочность изделий, при большем содержании – вызывает хрупкость изделий, снижает их термостойкость. Стекловидная фаза способствует уменьшению водопоглощения, обуславливает просвечиваемость черепка, позволяет производить обжиг при более низких температурах.

Полевые шпаты составляют большую группу алюмосиликатов К, Na, Ca и реже Ba, широко (до 60 %) представленную в земной коре 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, смешиваясь друг с другом, образуют твёрдые растворы.

По минералогическому составу полевые шпаты разделяются на три группы: натриево-калиевые (ортоклазы), натриево-кальциевые (плагиоклазы) и калиево-бариевые (гиалофаны).

Калиевый полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ имеет окраску белую, кремовую до темно-красной, плотность 2,56 – 2,58 г/см³. Температура плавления 1130 – 1450 °С. В природе встречаются две его разновидности - микроклин и ортоклаз, имеющие одинаковый химический состав, но отличающиеся кристаллографическими и кристаллооптическими свойствами.

Натриевый полевой шпат $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – альбит, белого цвета или с оттенками других цветов – красного, жёлтого, серого и др. Плотность его 2,62 г/см³, температура плавления 1120 – 1250 °С.

Кальциевый полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – анортит, имеет желтоватый цвет, плотность 2,76 г/см³. Температура плавления 1250 – 1550 °С. С увеличением содержания оксида кальция в полевом шпате снижается прозрачность расплава. Поэтому лучше применять щелочные полевые шпаты с содержанием анортита менее 20 %.

1.2 Технологические аспекты производства фарфора и фаянса

В керамическом производстве используют массы, приготовленные различными способами: пластичные для формования изделий; текучие в виде водного шликера для литья изделий; порошкообразные для прессования изделий; на парафиновой основе для отливки изделий под давлением.

1.2.1 Составы фарфоровых и фаянсовых масс

В производстве фарфоровых, фаянсовых и других изделий хозяйственного назначения применяют керамические массы, состоящие из многих компонентов, что создаёт лучшие условия для придания им необходимых свойств, хотя и усложняет их приготовление. Шихтовые составы масс зави-

сят от качества и свойств исходных сырьевых материалов, вида изделий и технологических особенностей производства. Некоторые шихтовые составы масс представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Шихтовые составы масс

Виды керамики	Содержание компонентов, масс. %		
	Глинистые	Кварцевые	Полево-шпатовые
Фарфор твёрдый	43-65	27-40	19-25
Полуфарфор	41-56	24-50	9-12
Низкотемпературный фарфор	41-46	18-30	45-52
Фаянс твёрдый	50-63	32-45	3-9

Поскольку основными оксидами являются SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Na_2O , то химические составы масс находятся в трехкомпонентных системах: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Состав и свойства изделий определяются главным образом соотношением SiO_2 и Al_2O_3 и плавней. Важной качественной характеристикой тонкокерамических масс является коэффициент кислотности КК, определяемый как отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований, считая по молекулярной формуле (формуле Зегера):

$$\text{КК} = \text{RO}_2 / (\text{RO}_2 + \text{RO} + 3\text{R}_2\text{O}_3).$$

Коэффициент кислотности для масс твёрдого фарфора находится в пределах 1,1 – 1,3; для мягкого 1,63 – 1,75; хозяйственного 1,26 – 1,65; фаянса 1,4 – 1,5. Чем выше коэффициент кислотности, тем выше хрупкость изделия и тем сильнее возрастает способность к деформации при обжиге. Также повышается просвечиваемость и снижается термостойкость. Отношение $\text{R}_2\text{O}_3 : (\text{R}_2\text{O} + \text{RO})$ также характеризует устойчивость масс в обжиге. Для фарфора оно равно 2 – 5. Чем больше это отношение, тем устойчивее массы в обжиге. Изделия из низкотемпературного фарфора характеризуются повышенной пористостью (0,5 – 3 %), отсутствием просвечиваемости даже в тонком слое. Обычно они покрыты глухими глазуриями белого или кремового

цвета («под слоновую кость»). Повышенное содержание в массе плавней позволяет обжигать изделия при 1150 – 1250 °С

1.2.2 Технологические процессы производства фарфора и фаянса

Для производства низкотемпературного фарфора и полуфарфоровых изделий используются те же материалы, что и при производстве твёрдого фарфора. Но изделия обжигаются однократно при 1230 – 1280 °С с предварительным глазурованием по высушенному черепку или двукратно по схеме для производства фаянса: первый обжиг при 1230 – 1280 °С второй-при 1100 – 1120 °С. На рисунке 1.1 варианты низкотемпературного обжига.

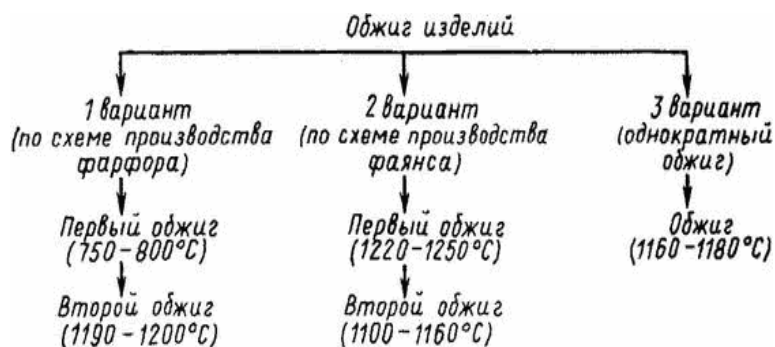


Рисунок 1.1 – Низкотемпературный обжиг изделий

Технологический процесс осуществляется тремя способами: пластическим, литьевым и прессованием. Они придают форму, размер, плотность и прочность полуфабрикату. Выбор способа зависит от вида и сложности изделия, и свойств массы.

Преимущество пластического формования перед другими способами заключается в возможности формования изделий различного размера, имеющих форму тел вращения, на относительно несложном, но производительном оборудовании. При пластическом формовании изделий наиболее полно используются ценные свойства керамических масс – пластичность и формовочная способность.

Технологическая схема производства изделий пластическим способом включает следующие стадии: подготовку сырьевых материалов, приготовление пластической массы, формование, сушку, обжиг, декорирование и сортировку.

Сушка может быть естественной на стеллажах и принудительной в сушильных шкафах. Скорость сушки зависит размеров изделия, от температуры и влажности воздуха, и скорости его обмена. При сушке недопустимо резкое повышение температуры. Сперва изделие прогревается по всей глубине, затем сушится при 100 – 120 °С. В заводских условиях сушка производится при температуре до 300 °С. Окончательная влажность изделия после сушки – 2 – 5 %.

После сушки изделие оправляют, зачищают края, заглаживают поверхности и устраняют мелкие дефекты. Цель обжига – формирование черепка изделия, закрепление глазури и декора на поверхности.

В процессе обжига происходит необратимое изменение структуры материала, поэтому необходимо обеспечить правильный режим термообработки: скорость нагревания, продолжительность выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения. Важный фактор получения требуемых свойств изделий – правильно выбранная среда обжига. Готовую продукцию упаковывают и отправляют на склад до отгрузки потребителям [6].

Физический смысл обжига – образование из отдельных дисперсных частиц, связанных в отформованном изделии прослойками технологической связки, монолитного плотного поликристаллического тела. После обжига изделие приобретает механическую прочность и твёрдость.

Первая стадия обжига – нагрев изделия до температуры выдержки –. Именно в этой стадии из изделия удаляется химически связанная, т.е. включённая в структуру соединений, вода.

До температуры 800 °С происходят наиболее резкие изменения объёма глинистых частиц и модификационные превращения кварца. До температуры 900 °С с выделением газообразных продуктов идёт разложение карбонатов,

часто содержащихся в глинах, и окисление примесей органического происхождения (остатков растений, угля и т. п.). Поэтому процесс нагрева изделий ведут достаточно медленно, не превышая 100 град/ч и нередко делая промежуточные выдержки.

Температура обжига и время выдержки определяются материалом и его температурой спекания. Чаще полноту спекания определяют по объёму открытых пор. Чем меньше осталось таких пор, тем лучше материал спёкся.

Жидкая фаза в процессе спекания образуется по одной из следующих причин:

- плавление низкотемпературных добавок;
- плавление тонкодисперстной составляющей;
- плавление низкотемпературных эвтектик, образующихся вследствие сдвига по диаграмме состояния от стехиометрического состава химического соединения.

Образующая жидкость обволакивает поверхности частиц по одному из двух механизмов: поверхностной диффузии, либо растекания. Наиболее часто встречается механизм растекания.

Растекание жидкости облегчается, если твёрдое вещество частично растворимо в ней. При некотором количестве жидкости в контактной области между твёрдыми частицами образуется жидкая прослойка.

Одним из основных аспектов совершенствования технологического процесса является снижение температуры обжига.

1.2.3 Технические решения по снижению температуры обжига фарфоро-фаянсовых масс

Благодаря проведённому патентно-информационному поиску одним из основных способов снижения температуры обжига является замена традиционного сырья, на альтернативное.

Так, исследованы керамические массы [2] на основе местных тугоплавких глин, которые отличаются от традиционного сырья пониженным содержанием оксида алюминия и повышенным – свободного кварца и ряда примесей. Состав шихты (масс. %): глина тугоплавкая 60 – 65, полевой шпат 25, бой фарфорового черепка 15 – 10. Для улучшения пластичности массы часть глины (5 %) заменялась специальными добавками. Таким образом, проведенные исследования показывают, что структура фарфора из местных компонентов аналогична структуре традиционного фарфора. Однако примеси, содержащиеся в местных глинах, интенсифицируют процессы спекания, и формирование структуры керамики завершается при значительно более низких температурах (1075 – 1150 °С), чем в стандартном фарфоре (1300 – 1400 °С). Это обстоятельство позволяет производить из местного сырья достаточно качественную керамику при существенно меньших энергетических затратах [2].

Установлено, что замена кварцевого песка маршалит в фаянсовой массе снижает температуру обжига на 100 °С (до 1100 °С) при увеличении прочности в 2,8 раза [4,53].

В результате проведенных исследований [7] показана возможность сохранения комплекса высоких эксплуатационных свойств полученных материалов при снижении температуры обжига изделий на 100 – 150 °С, то есть температура обжига изделий 1200 °С. Это обеспечивается благодаря применению фарфоровых масс с оптимальным соотношением сырьевых компонентов (при постоянном содержании модификатора и отощителя) является следующее: (глина + каолин): полевошпатовый материал: пирофиллит = 40 : 27 : 20 и использования добавок интенсификаторов спекания и фазообразования [7].

В исследованиях [16,32] можно увидеть успешную замену основных сырьевых компонентов, на сырьевые материалы местного происхождения, которые помогают снизить температуру обжига. Возможным является использование в качестве флюсующего компонента полевошпатового концен-

траты (Лозоватского месторождения). В результате проведённых исследований установлено, что материал, полученный с использованием разработанных низкотемпературных фарфоровых масс, характеризуется следующими свойствами: водопоглощение – 0 %; кажущаяся плотность $2,80 \div 2,85 \text{ г/см}^3$, при этом температура обжига снижена на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [1,32].

Одним из способов сохранения энергии для создания низкотемпературных фарфоровых плиток – реализация быстрого процесса обжига с использованием двух видов полевого шпата $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$. Результаты показали, что оптимальная линейная усадка 7,55 %, водопоглощение 0,03 % и прочность на изгиб 78МПа могут быть достигнуты для образца, обожжённого при $1170 - 1190 \text{ }^\circ\text{C}$, что объясняется эффектом комбинированной системы полевого шпата $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ [8,26,29–33].

Выявлено совместное присутствие в массах низкотемпературного фарфора и фаянса диоксида и активного кремнезёма в форме маршаллита, обеспечивающее полное спекание масс при температурах $1120 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ до водопоглощения 1,5 – 2,5 % с расширением интервала спекания за счёт взаимодействия активного кремнезёма с диоксидом и продуктами разложения глинистых компонентов. [12].

Благодаря проведённому патентно-информационному поиску выявлены пути снижения температур фарфоро-фаянсовых масс. Фарфоровая масса содержит, масс. %: каолин 37,0 – 45,0; кварцевый песок 14,0 – 16,0; полевой шпат 14,8 – 20,4; глинозём технический 2,4 – 3,0; сульфат кальция 3,0 – 5,0; хлорид натрия 0,2 – 0,3; фосфат кальция 18,0 – 24,0. Температура обжига составила $1260 - 1280 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

Разработаны различные составы [17-20] для получения фарфора с целью снижения температуры обжига и повышенными технологическими свойствами.

Керамическая масса для изготовления фарфоровых изделий с целью снижения температуры обжига включает каолин, глину беложгущуюся и пегматит, отличающаяся тем, что в массе используется смесь обогащен-

ного каолина Просьяновского месторождения и небогатенного каолина Донецкого месторождения [21-22].

В многочисленных исследованиях, в основном, рассматриваются два наиболее перспективных способа снижения температуры обжига фарфоро-фаянсовых масс:

- введение эффективных плавнеобразующих компонентов [23,25-27];
- частичная замена высококачественного тугоплавкого глинистого сырья на легкоплавкие глинистые породы [28,62].

Проблема энергосбережения при создании качественных керамических изделий по-прежнему остаётся насущным вопросом отечественных и международных исследований [55].

Снижение температуры спекания является одним из наиболее эффективных способов энергосбережения и потребления. Чтобы снизить температуру спекания, флюсующие агенты часто используются при приготовлении керамического изделия [3-6,57]. Смесь альбит-калиевого полевого шпата и увеличение содержания флюсующего агента были применены в последние годы при изготовлении керамогранита [30].

Использование граммита по составу, соответствующему системе $\text{CaO-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ позволяет снизить температуру обжига фарфора до 1080 – 1120 °С [45].

Как показывают исследователи [61], необходимо вести контроль над содержанием количества полевого шпата для достижения необходимой и по составу, и по количеству стеклофазы. При этом, наряду с полевыми шпатами необходимо присутствие в составе фарфоровых масс кварца для уменьшения усадки и склонности тела к деформации во время обжига. При использовании калиевого полевого шпата показана возможность снижения температуры обжига до 1200 °С [49,51].

Экспериментально установлено [9], что содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ не более 4,2 % в низкотемпературном фарфоре не вызывают увеличения деформации при обжиге до 900 – 1350 °С, но склонность к деформации меняется с отно-

шением K/Na [54]. Было показано [27] на двух композициях традиционного фарфора, отличающихся соотношением K/Na, полное созревание структуры фарфора, богатого натриевым полевым шпатом происходит при температуре ниже, чем для материала, богатого калиевым полевым шпатом. Считается [23], что лучшая температура для обжига фарфора определяется характеристиками жидкой фазы. Установлено значительное влияние на формирование стекловидной фазы из структуры минералов в полевошпатовом сырье [9].

Одним из известных способов создания низкотемпературных фарфоровых масс является использование двух видов полевого шпата системы K_2O-Na_2O . Данное направление получения фарфора низкотемпературного обжига может оцениваться как приоритетное.

Экспериментально доказано решающее влияние на степень спекания и физико-химические свойства полученных материалов из легкоплавких глин не только в отношении количества и вязкости стекловидной фазы, а также фазового состава новообразований (кристаллов муллита), которые зависят от условий спекания: температура обжига и длительности изотермической выдержки [11].

В двухкомпонентной системе $Al_2O_3-SiO_2$ муллит образуется при температуре выше $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и при молярном соотношении $Al_2O_3 / SiO_2 = 1,5$. При этом область твёрдых растворов расширяется [30] для состава, соответствующего муллиту в виде $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ к составу $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. В трехкомпонентной системе с большим количеством компонентов, содержащей K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 (FeO) или TiO_2 температура образования муллита снижается из-за ускорения реакций за счет жидкой фазы, который появляется при относительно низких температурах. Существуют различные взгляды на диапазон температур для образования муллита в фарфоровых композициях. Например, [14] было отмечено, что муллит образуется в смеси метакаолинита и полевого шпата в соотношении 1: 1 уже при $940\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при температуре несколько ниже, чем требуется для чистого каолинита ($980\text{ }^\circ\text{C}$). Отмечено [39], что метакаолинит трансформируется в структуру шпинельного типа и

аморфный кремнезём в диапазоне 950 – 1000 °С, в то время как первичный муллит образуется из шпинели выше 1100 °С.

В последние годы все больше внимания уделялось фарфоровым строительным плиткам, обладающим высокими технологическими свойствами, особенно в отношении водопоглощения, прочности на изгиб, коррозионной и химической стойкости [50,58]. Фарфоровые строительные плитки обладают высокой плотностью, состоят из кристаллов кварца, муллита и стеклообразной фазы [48,59]. Для достижения высокой степени спеченности фарфоровой керамики затрачивается большее количество топлива. При условии сохранения высоких эксплуатационных характеристик керамики отмечается, что снижение температуры обжига является одним из эффективных мероприятий экономии энергии [46,47,59,60].

Для снижения температуры спекания низкотемпературные флюсы широко используются в последние годы. Но этот метод имеет следующие технические недостатки. При достижении температуры обжига, близкой к температуре плавления флюса наблюдались эффекты быстрого перехода от состояния отсутствия жидкой фазы к состоянию ее существенного наращивания [38,52,56], что затрудняет ведение регулируемого процесса обжига. Применение многокомпонентных флюсов в значительной степени разрешает эту задачу [42,63].

В исследованиях [36,41,43] также делается акцент на применение многокомпонентных флюсов. Достигнуто спекание фарфоровых масс при температурах 1170 – 1190 °С с использованием как калиевого, так и натриевого полевых шпатов.

К перспективным направлениям снижения температуры обжига отдельных видов фарфора следует также отнести замену каолина на огнеупорные и тугоплавкие глины. [10].

1.3 Теоретические предпосылки возможности снижения температуры обжига фарфоро-фаянсовых масс

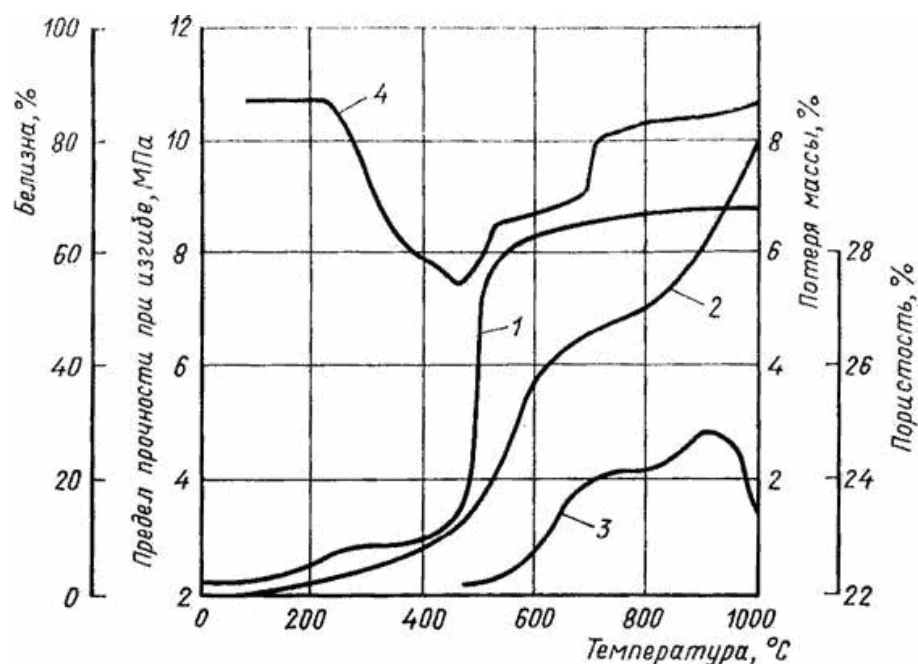
Рассмотрение аспектов формирования структуры фарфора базируется на анализе процессов, протекающих на стадии обжига. Рассмотрение процессов проведено по отношению к основным составляющим фарфоро-фаянсовых масс: глинистому компоненту, кварцевой и полевошпатовой составляющим.

1.3.1 Физико-химические процессы, протекающие при обжиге

При обжиге в зависимости от термодинамических условий – температуры, газовой среды, аэродинамического режима и состава массы – протекают сложные физико-химические процессы: обезвоживание, разложение компонентов массы и выгорание органических примесей с выделением газообразных продуктов, реакции взаимодействия компонентов массы с образованием новых кристаллических фаз, плавление легкоплавких эвтектик с образованием жидкой фазы, полиморфные превращения и др.

Превращения минералов массы при нагревании проходят в три этапа: разрушение минерала, полиморфные превращения и образование новых минералов и соединений. Поскольку массы фарфора, полуфарфора, фаянса состоят в основном из трех основных компонентов: глинистые, полевой шпат, кварц, то и процессы между ними протекают в области тройных диаграмм: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

При обжиге фарфоровых изделий внутренние напряжения в черепке становятся заметными при 130 – 140 °С, интенсивное порообразование наблюдается при 180 – 240 °С, изменяясь на всём протяжении нагрева, резко возрастая в период удаления химически связанной воды, снижаясь с наступлением спекания изделий, что можно увидеть на кривой 3, рисунка 1.2.



1 – потеря массы; 2 – изменение предела прочности при изгибе; 3 – пористость;
4 – окраска

Рисунок 1.2 – Изменения свойств, происходящие в фарфоре при первом обжиге [13]

Механическая прочность черепка изделий нарастает сначала медленно, увеличиваясь с повышением температуры. Цвет фарфора при 550 °C изменяется от серого до серо-розового, светло-розового с уменьшением содержания белого цвета. С 700 °C интенсивность окраски снижается, а содержание белого цвета увеличивается. Микроструктура фарфорового черепка, обожженного при 1000 °C, представлена глинисто-каолиновым изотропным веществом, кварцем, зернами полевого шпата, слюды. Кварц имеет остроугольную, реже изометрическую форму с едва заметными следами оплавления, особенно на острых углах. Зерна полевого шпата сохраняются без особых изменений, изредка они покрыты трещинами. При дальнейшем повышении температуры более интенсивно взаимодействуют компоненты массы, что приводит к возникновению новых кристаллических фаз, легкоплавких эвтектик и жидкой фазы, к полиморфным превращениям и др. Каолинит и другие глинистые минералы превращаются в муллит и кристобалит, кварц в различ-

ные модификации кремнезема, полевой шпат (пегматит) расплавляется, кварц растворяется при участии глинистых минералов.

Каолинит и другие глинистые минералы при нагревании претерпевают наиболее сложные изменения, характеризующиеся термическими эффектами на дифференциальной кривой комплексной термограммы. Экзотермические процессы сопровождаются выделением теплоты и фиксируются на дифференциальной кривой 2 рисунка 1.3 положительными пиками. Эндотермические процессы сопровождаются поглощением теплоты, что отмечено на кривой «провалами» – отрицательными пиками. Кроме дифференциальной кривой на рисунке 1.3 располагаются кривые температуры нагревания печной среды – кривая 1, изменения объемов – кривая 3 и массы образца 4.

Первый, слабо выраженный эндотермический эффект характеризует удаление свободной воды. Химически связанная вода удаляется в интервале 450 – 850 °С в зависимости от природы глинистых минералов, их структуры и скорости нагрева. Основное количество (12 из 13 %) химически связанной воды удаляется при температуре около 610 °С, если длительность нагрева составляет не менее 10–12 мин. При скоростном нагреве удаление остатков (менее 1 %) воды заканчивается при 900 – 1000 °С. Процесс дегидратации каолинита протекает с образованием метакаолинита по реакции: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$.

Процесс дегидратации следует рассматривать как кристаллохимический процесс изменения двухслойной решетки каолинита с поглощением значительного количества теплоты, фиксируемого на кривой эндотермическим эффектом. Первый экзотермический эффект в интервале 900–1050 °С (на кривой 2 при 1045 °С рисунок 1.3) объясняется перестройкой кристаллической решетки остатка каолинита, возможным распадом метакаолинита на свободные оксиды, разрывом связей между кремне-кислородными тетраэдрами и частичным повышением координационного числа ионов Al^4 – Al^6 ; образованием изоморфного глинозема γ -глинозема и его интенсивной кристаллизацией.

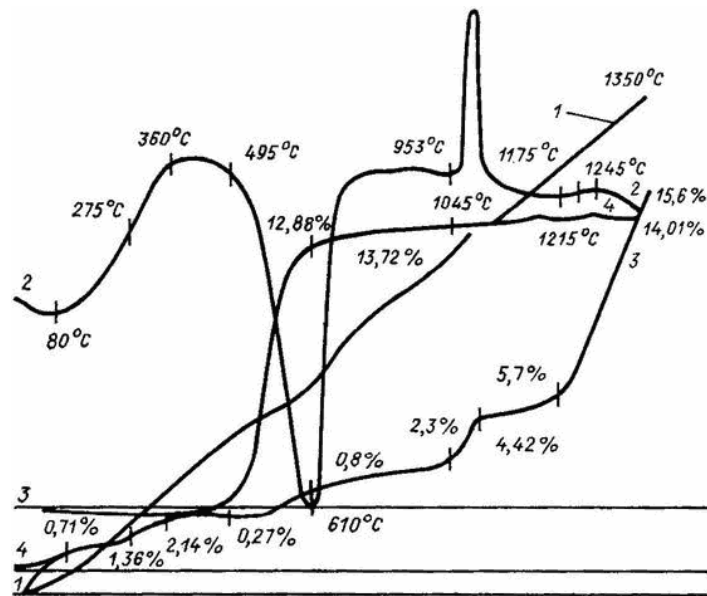
Второй и третий экзотермические эффекты соответственно при 1150–1300 °С и 1210–1320 °С связаны с образованием муллита и кристобаллита, а возможно и с кристаллизацией кристобаллита из аморфного кремнезема – продукта распада каолинита, хотя последнее мало вероятно из-за высокой растворимости аморфного кремнезема в силикатном расплаве. На кривой эти эффекты не отражены, хотя хорошо фиксируются на кривой изменения объема.

Муллит образуется из продуктов дегидратации каолинита – свободных оксидов $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и метакаолинита $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. Муллит является наиболее термодинамически устойчивой формой соединения, в которой ионы алюминия частично находятся в четвертной, частично в шестерной координации.

Схема процесса формирования муллита из каолинита может быть представлена так: каолинит → метакаолинит → фаза шпинельного типа → муллитовая фаза → развитие собственно муллита.

Кварц играет важную роль в формировании черепка изделий, его влияние обусловлено большим разнообразием преобразований, претерпеваемых им при обжиге изделий.

Из всех полиморфных разновидностей кристаллического кремнезема в фарфоре основными являются: α и β -кварц, α , β и γ -тридимит. Кристобалит в фарфоре составляет менее 4 %. Полиморфные превращения кремнезема не равнозначны по глубине происходящих изменений в кристаллической решетке.

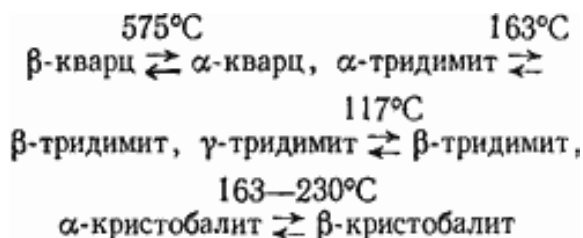


1 – температурная кривая нагрева; 2 – дифференциальная температурная кривая; 3 – дилатометрическая кривая; 4 – кривая изменения массы

Рисунок 1.3 – Комплексная термограмма отмученного Просьяновского каолина [13]

Кремнезем, встречающийся в природе, находится в форме β -кварца. При температуре $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ β -кварц переходит в α -кварц с увеличением в объеме на $2,4\%$. Опасность этого перехода повышается тем, что он протекает очень быстро и может стать причиной растрескивания изделий. При температуре $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ α -кварц переходит в α -тридимит с увеличением объема на $12,7\%$, а часть α -кварца переходит в α -кристобалит при $1300 - 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с увеличением объема на $17,4\%$. Поскольку эти превращения протекают очень медленно, а температурные условия меняются быстро, в черепке изделий, обожженных при $1350 - 1410\text{ }^{\circ}\text{C}$, будут находиться зерна α -кварца, на поверхности которых в виде тонкого слоя располагаются зерна α -кристобалита, а также кристаллы муллита, стекловидная фаза и поры. Объемные изменения этих переходов представляют меньшую опасность растрескивания черепка изделий, чем модификационные превращения кварца при $575\text{ }^{\circ}\text{C}$. При охлаждении из-

делий происходят обратные превращения α -кварца и α -кристобалита. Превращения протекают с большой скоростью ввиду сходства кристаллических решеток модификаций α , β и γ -формы. Эти превращения не требуют минерализаторов и протекают по схеме



Кварц, нерастворившийся в расплаве, способствуя механической прочности изделий, одновременно создает внутренние напряжения из-за значительно большего, чем у других составляющих черепка, КТР (расширение): кварц – 1,38 %, стеклофаза – 0,53–0,79 %, понижая этим термостойкость изделий.

Полевой шпат или его заменители играют активную роль в процессах фазообразования при формировании черепка изделий. Полевые шпаты, пегматиты, нефелиновые сиениты создают жидкую фазу за счет собственного перехода в расплав. Мел, доломит, тальк, взаимодействуя с глинистым веществом, кварцем и другими компонентами массы, образуют легкоплавкие эвтектики. При низких температурах до 600 – 700 °С полевой шпат в массе изделий является отощителем. С повышением температуры в полевом шпате начинаются твердофазные процессы спекания с изменением физических и оптических свойств.

Анализ тройных диаграмм состояния систем $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, изображенных на рисунках 1.4 и 1.5 и таблицах 1.2 и 1.3, позволяет оценить температуры образования эвтектических расплавов при фазообразовании фарфора и фаянса.

Исследователями в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ выявлены наиболее легкоплавкие эвтектики:

– между $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, альбитом и нефелином с температурой плавления 732°C ;

– между $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, альбитом и кремнеземом – 740°C ;

– между $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, нефелином и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ – 760°C .

Таблица 1.2 – Инвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, масс. %			Температура, $^\circ\text{C}$
		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2+\text{SiO}_2+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2+\text{жидкость}$	Эвтектика	21,5	4,7	73,8	740
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2+\text{SiO}_2+$ $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2+\text{жидкость}$	Эвтектика	7,8	13,5	78,7	1050
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2+3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2+$ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{жидкость}$	т.д.п.	2,0	9,0	89,0	1470
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2+\text{жидкость}$	эвтектика	26,0	12,5	61,5	732
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{жидкость}$	эвтектика	32,0	10,1	57,9	760
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2+$ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{жидкость}$	эвтектика	13,8	23,8	62,4	1063

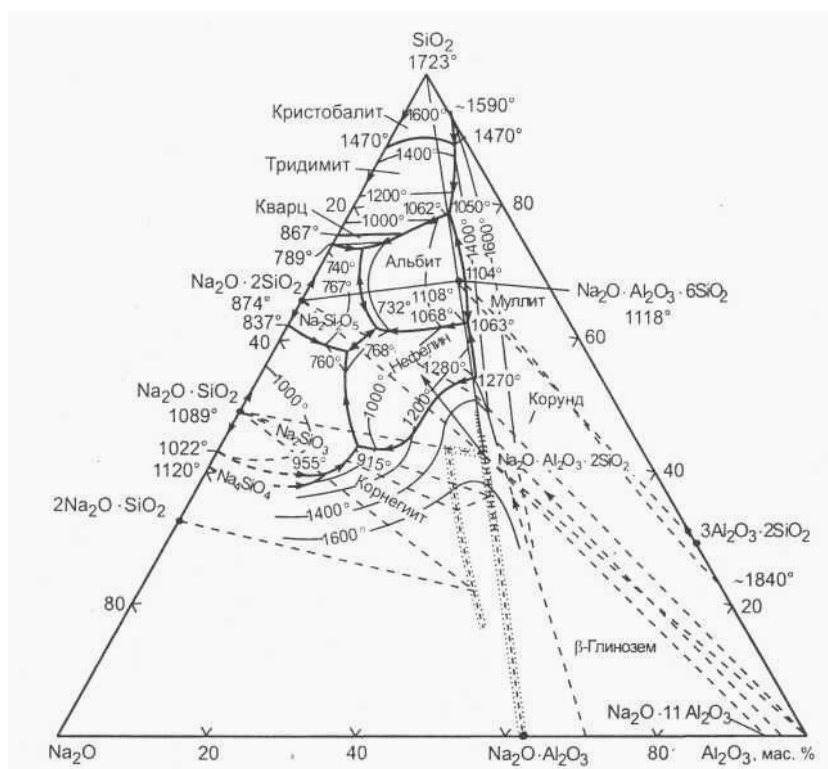


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (по Дж. Шерру и Н. Боуэну)

Таблица 1.3 – Инвариантные точки системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, масс. %			Температура, °C
		K_2O	Al_2O_3	SiO_2	
$1:1:6+SiO_2+K_2O \cdot 4SiO_2+жидкость$	Эвтектика	22,8	3,7	73,5	710,20
$1:1:6+SiO_2+3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+ жидкость$	Эвтектика	9,5	10,9	79,6	985,20
$1:1:6+1:1:4+3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+жидкость$	т.д.п.	12,2	13,7	74,1	1140,20
$1:1:4+3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+Al_2O_3+жидкость$	т.д.п.	–	–	–	1315,10
$1:1:6+1:1:4+K_2O \cdot 2SiO_2+жидкость$	т.д.п.	32,1	5,3	62,6	810,5
$1:1:6+K_2O \cdot 4SiO_2+K_2O \cdot 2SiO_2+жидкость$	Эвтектика	30,4	3,2	66,4	695,5
$1:1:4+1:1:2+K_2O \cdot 2SiO_2+жидкость$	Эвтектика	39,3	7,8	52,9	905,10

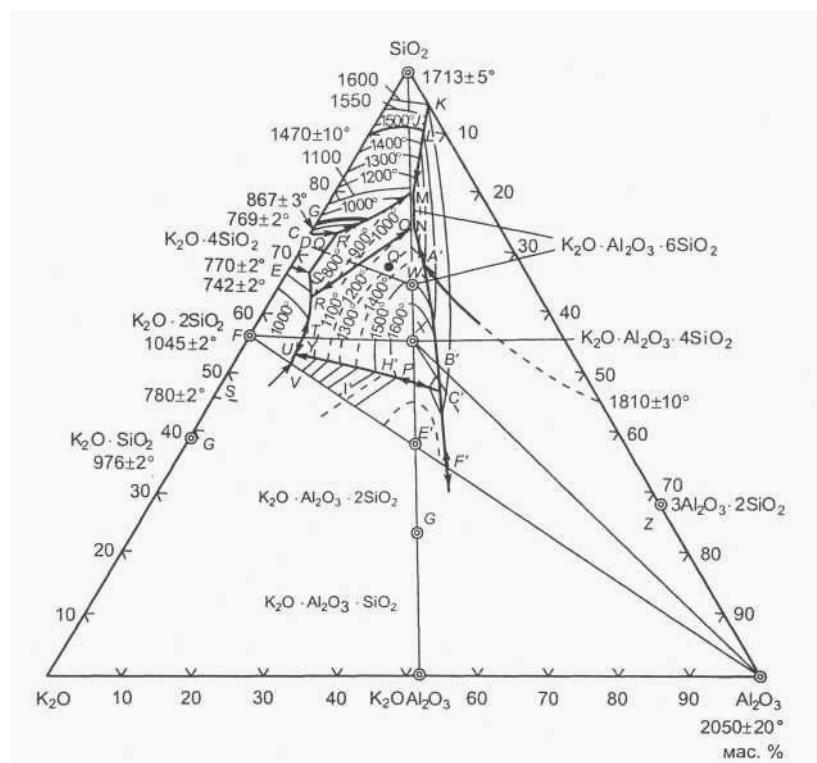


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (по Э.Осборну и А.Муану)

В системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Н.Боуэнном и Дж.Шерером. установлено, что наиболее низкотемпературные эвтектики примыкают к полю кристалли-

зации калиевого полевого шпата $K_2O-Al_2O_3-6SiO_2$ с температурами плавления 695 и 710 °С.

Пути кристаллизации расплавов в системе осложняются инконгруэнтным характером плавления калиевого полевого шпата. Пограничная кривая между полями кристаллизации $K_2O-Al_2O_3-6SiO_2$ и лейцита $K_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ является инконгруэнтной. Если путь кристаллизации попадёт на эту кривую, то вдоль неё будет происходить растворение кристаллов лейцита с образованием калиевого полевого шпата.

При наличии различных минеральных примесей легкоплавкие эвтектики возникают в ограниченных количествах, обеспечивающих достаточную связь минеральных частичек для придания прочности черепку изделий задолго до плавления полевого шпата. При достижении температуры плавления полевошпатового расплава последний выполняет роль растворителя кварца и каолинистового остатка, связки непрореагировавших с расплавом кварца и каолинистового остатка, а также активного минерализатора, способствующего протеканию внутримолекулярных превращений каолинита, диффузионных процессов и росту линейных размеров новообразований. При этом происходит насыщение полевошпатового расплава диффундирующими ионами алюминия в расплаве. Полнота протекания этих процессов зависит от растворимости кристаллической фазы в жидкой, количества жидкой фазы и ее свойств – способности смачивать твердые частички, растекаться по их поверхности и проникать в капиллярные щели между твердыми частичками.

Процесс структурообразования начинается с момента появления жидкой фазы, хотя известно, что реакция в твердой фазе протекает значительно раньше. Твердо-фазовое спекание находится в прямой зависимости от величины и формы частиц твердой фазы, а также дефектов кристаллической решетки минералов, так как эти факторы определяют поверхностную энергию, которая играет решающую роль в процессах спекания. Реакции в твердом состоянии протекают путем взаимной диффузии ионов в результате непосредственного контактирования плоскостей частиц твердой фазы. При спекании с

участием жидкой фазы создаются условия для интенсивного уплотнения черепка и деформации изделий. Размягчение начинается тогда, когда повышение температуры на 1 °С вызывает линейное приращение усадки более чем на 0,03 % высоты изделия.

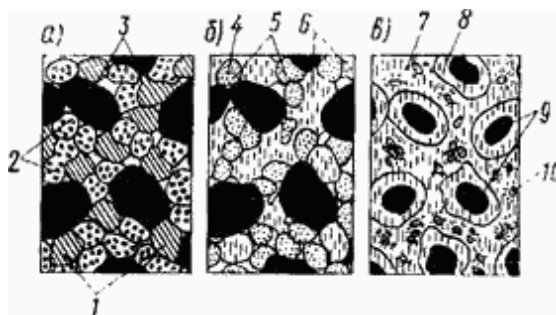
Растворение кристаллических фаз начинается с поверхности и зависит от тонины помола компонентов массы, резко возрастая с уменьшением размера частиц. С повышением тонины помола, например, кварца до 15 – 30 мкм. увеличивается его растворимость в расплаве, что способствует большому насыщению и повышению вязкости расплава.

В результате растворения полевошпатовый расплав у поверхности зёрен каолинитового остатка насыщается больше глиноземом, у поверхности кварца – кремнеземом. С повышением температуры обжига объем жидкой фазы непрерывно увеличивается (до 45 – 65 % у фарфора, 20 – 40 % у полуфарфора, 15 – 25 % у фаянса) за счёт растворения кварца. Снижение до 8 – 14 % количества нерастворившегося кварца происходит за счет частичного перехода его в кристобалит – в фарфоре это количество снижено до 4 %.

Образование кристобалита нежелательно из-за склонности его к модификационным превращениям во время охлаждения изделий, вызывающим внутренние напряжения в материале изделий и повышенное водопоглощение.

Процессы образования структуры при участии жидкой фазы протекают в несколько стадий, изображённые на рисунке 1.6. Первоначально процесс спекания начинается со склеивания кристаллических частиц незначительным количеством расплава, который можно увидеть на рисунке 1.6,*а* в зоне непосредственного контакта зёрен полевого шпата с частицами глины, каолина, кварца и за счёт образования легкоплавких эвтектик. Далее с увеличением количества основного полевошпатового расплава им обволакиваются все зерна кристаллической фазы с одновременным взаимодействием расплава с каолинитовым остатком и зёрнами кварца, пример этого процесса изображён на рисунке 1.6,*б*. В завершающей стадии спекания при температуре выше

1250 °С начинается диффузионный процесс растворения в полевошпатовом расплаве каолинитового остатка и кварца, необходимых для построения кристаллической решётки вторичного муллита, что можно увидеть на рисунке 1.6,в.



а, б, в – этапы спекания;

1 – каолинит; 2 – кварц; 3 – полевоы шпат; 4 – аморфный кремнезём; 5 – первичный муллит в каолинитовой остатке; 6 – расплав полевоого шпата; 7 – кремнезём и расплав полевоого шпата в пределах каолинитового остатка; 8 – кайма оплавления кварца; 9 – остаточный кварц; 10 – муллит в пределах расплава полевоого шпата

Рисунок 1.6 – Схема процесса структурообразования черепка [13]

В этих процессах решающее значение имеет первоначальная вязкость расплава. Слишком вязкий расплав не способствует связыванию частиц твёрдой фазы, в то время как маловязкий расплав хорошо смачивает кристаллические частицы, но способствует деформации изделий. Чем больше расплав насыщается растворяющимися в нем кварцем и глинозёмом, тем выше его вязкость и больше механическая прочность изделий. Щелочные оксиды снижают поверхностное натяжение расплава. Кремнезём действует двояко: в присутствии поверхностно-неактивных компонентов снижает поверхностное натяжение, а в присутствии K_2O , PbO , P_2O_5 и других и при увеличении в расплаве содержания SiO_2 увеличивает его. Глинозём всегда повышает поверхностное натяжение расплава. Малая вязкость и малое поверхностное натяжение расплава более благоприятно для спекания в процессе обжига. Важную роль в определении этих свойств расплава играет его строение. Введение минерализующих добавок ZnO , MgO , TiO_2 , CaF_2 и других способствует не толь-

ко увеличению количества жидкой фазы, но и изменяет строение расплава и повышает за этот счет его реакционную способность [5].

Кроме температурных условий на спекание и уплотнение черепка изделий влияет гранулометрический состав, форма частиц и характер их упаковки, количество жидкой фазы в период спекания. Характерной особенностью процесса спекания является то, что одновременное растворение твердой фазы и кристаллизация из расплава новообразований не прекращаются на протяжении всего периода спекания.

В результате обжига в черепке, например, фарфоровых изделий будут находиться стекловидная изотропная масса (полевошпатовое и кремнезем-полевошпатовое стекло), не растворившиеся, но оплавленные зерна кварца со слоем метакристобалита на их поверхности, кристаллы муллита (первичный и игловидный вторичный).

Поры в черепке, главным образом, закрытые, округлой формы. Соотношение этих фаз определяет текстуру и физико-механические свойства изделий.

Процесс спекания сопровождается изменением усадки, механической прочности, пористости и других свойств. Важнейшее влияние на физико-механические свойства изделий оказывает их плотность. Известно, что, например, пористость черепка фарфорового изделия перед спеканием составляет 35 – 40 % объёма, после спекания – 3 – 5 % закрытых пор и 1 – 5 % «открытых в шлифе» пор. Размер пор 0,01 – 0,03 мм и меньше[3].

Снижение пористости, отрицательно влияющей на физико-механические свойства изделий, имеющих плотный, спекшийся черепок, достигается как за счет заполнения пор полевошпатовым расплавом, так и за счет стягивания частиц кристаллической фазы силами поверхностного натяжения расплава на границе раздела фаз. Уплотнению черепка при недостаточном количестве жидкой фазы также способствует рекристаллизация из жидкой фазы вторичного муллита.

На кривой изменения объёмов, изображённой на рисунке 1.7 в зависимости от температуры наблюдаются пять периодов. В I периоде (20 – 250 °С) в керамической массе не происходит существенных изменений за исключением удаления гигроскопической влаги. Наблюдается термическое расширение изделия во II периоде (520 – 980 °С) объем образца значительно уменьшается, особенно это заметно на участке bc (520 – 610 °С), где происходит удаление химически связанной влаги, фиксируемое на дифференциальной кривой термограммы эндотермическим эффектом.

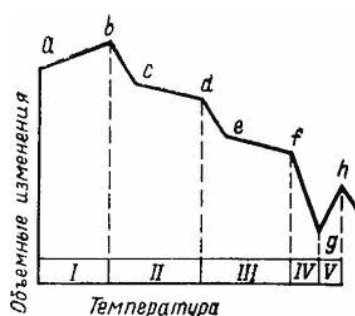


Рисунок 1.7 – Периоды объёмных изменений керамической Массы при обжиге (по Х.О. Геворкяну) [13]

Интенсивная усадка на участке de III периода (980 – 1150 °С) соответствует первому экзотермическому эффекту и изменениям, протекающим в каолиновом остатке. В IV периоде (1150 – 1330 °С) объем образца наиболее уменьшается вследствие плавления полевого шпата и интенсивного жидкостного спекания. В последнем V периоде (свыше 1330 °С) возможно (при пережоге) увеличение объёма в виду начавшегося повышения пористости (участок gh) и модификационных изменений кварца, если его содержание в массе было первоначально около 40 %.

При достижении спекаемым материалом 85 % относительной плотности его поры остаются полностью открытыми, а затем сначала медленно, а потом все быстрее поры закрываются. При 95 % относительной плотности все поры будут закрыты.

При скоростном обжиге скорость нагрева изделий возрастает в 15 – 20 раз. Наибольшая усадка массы смещается на 80 – 100 °С в область более

высоких температур, а ее абсолютная величина уменьшается на 0,8 – 0,9 %, снижается вязкость расплава вследствие меньшего насыщения его Al_2O_3 , SiO_2 и другими тугоплавкими компонентами, увеличивается разница в кинетике усадки внешних и внутренних слоёв изделий. Прочность черепка изделий при обжиге нарастает постепенно до конечной температуры обжига.

На формирование структуры и свойств изделий оказывает большое влияние выдержка (0,5 – 3,5 ч) при максимальной температуре обжига. Простая конфигурация изделий позволяет производить обжиг в более форсированном режиме, без выдержки в периоды дегидратации и полиморфных превращений кремнезёма.

Обжиг изделий при оптимальной температуре (на 20 – 30 °С выше температуры максимального уплотнения черепка изделия) обеспечивает их наилучшие физико-технические свойства. С повышением температуры обжига выше оптимальной для данного состава массы все физико-технические свойства изделий ухудшаются. Они ухудшаются и при недожоге. Прочность при изгибе недожженных изделий в 8 – 15 раз, а модуль упругости в 5 – 11 раз ниже, чем у изделий, обожженных при оптимальной температуре. Снижение температуры обжига изделий на 100 °С за счет действия плавней при прочих равных условиях способствует снижению удельного расхода топлива на 11 – 13 % [13].

Выводы по литературному обзору

1. Снижение энергетических затрат при производстве потребительских товаров, в том числе фарфора является первоочередной задачей современности.

2. Развитие науки и техники в области фарфора и фаянса обеспечило снижение температуры обжига бытового фарфора до 1250 °С. Это позволяет проводить обжиг фарфора в электрических печах, не используя газ и жидкое топливо.

3. Актуальной остаётся задача снижения температуры обжига фарфора ниже 1250 °С, что позволит уменьшить разброс температуры по объёму печи, стабилизировать усадку и свойства фарфора.

4. Данная задача может быть решена с использованием сырьевых компонентов, активирующих спекание керамических масс в интервале температур от 1000 до 1200 °С.

5. Установлена перспектива снижения температуры обжига за счёт частичной или полной замены каолинов на огнеупорные и тугоплавкие глины при их содержании в керамической массе 50 – 65 %.

6. Перспективным направлением является замена природных полевых шпатов на отходы промышленного производства.

7. Выявлена эффективность использования комбинированных полевых шпатов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ с целью достижения высоковязкого расплава полевого шпата при достаточно низкой температуре его образования.

8. С учётом проведённого патентно-информационного поиска выявлена перспективность использования кварц-полевошпатовых песков, как продуктов обогащения молибденовых руд в качестве комплексного заменителя, как полевого шпата так и кварцевого компонента в керамической массе.

2 Методическая часть

В зависимости от выбранного многокомпонентного состава подбирается методики исследования и обработки компонентов шихты. С учетом возможности их произвольного взаимодействия определяется последовательность введения в массу каждого элемента системы.

2.1 Получение керамических материалов

Процесс изготовления лабораторных образцов керамических материалов, включает следующие операции:

- подготовка и исследование исходных сырьевых материалов;
- последовательность смешивания сырьевых материалов;
- сушка керамических образцов;
- высокотемпературный обжиг;
- исследование микроструктуры обожженных образцов;
- определение физико-механических свойств обожженных образцов.

2.1.1 Подготовка и исследование исходных сырьевых материалов

В качестве исходных сырьевых материалов использовали: глину Компановского месторождения и глину Кантатского месторождения, стеклобой, пески кварц-полевошпатовые и воду. Способ подготовки и переработки сырья для технологических испытаний определяется свойствами глин. Глины средней пластичности и суглинки, хорошо размокающие в воде, поступали на ручную сортировку для отделения каменистых включений, которые удаляются из сырья, затем увлажняются водой до формовочной влажности. Измельчение исходных сырьевых материалов осуществили на щековой дробилке ЩД – 6.

Принципиальная схема (а) и внешний вид устройства (б) представлен на рисунке 2.1.

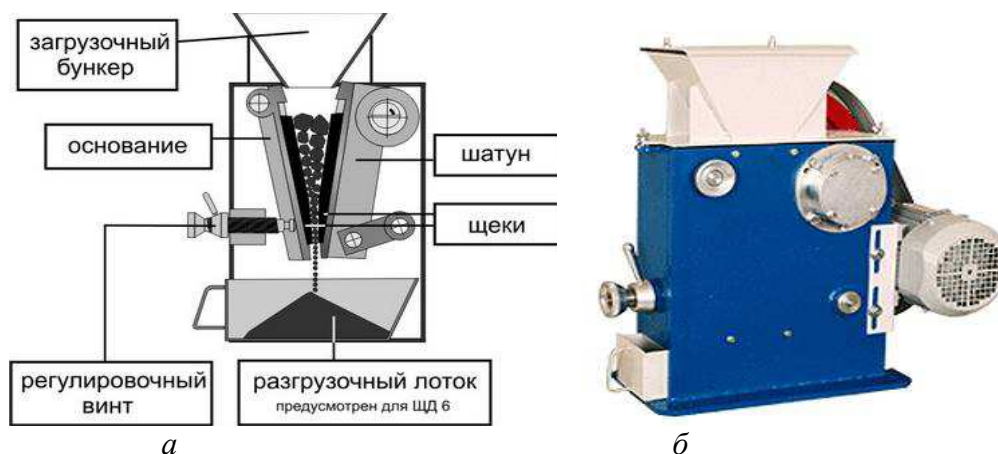


Рисунок 2.1 – Щековая дробилка ШД – 6

Затем глину, кварц-полевошпатовые пески и стеклобой измельчили в кольцевой мельнице. Стандартная кольцевая мельница предназначена для измельчения образцов от 1 до 1000 грамм. Она имеет мощный стальной корпус с надежной звукоизоляцией и удобным выносным блоком управления и может быть зафиксирована на полу. В стандартной кольцевой мельнице, в качестве запорной системы применяется пневматический замок, использование которого в вибрационной среде, увеличивает срок службы головки минимум вдвое, при прочих равных условиях. Используются истирающие головки из хромистой, углеродистой, карбид-вольфрамовой стали, агата, циркониевой керамики. Внешний вид стандартной кольцевой мельницы Rocklabs представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид стандартной кольцевой мельницы Rocklabs

Фракционирование проведено на ситовом анализаторе ВПТ – 220.

Принципиальная схема (а) и внешний вид устройства (б) представлен на рисунке 2.3.

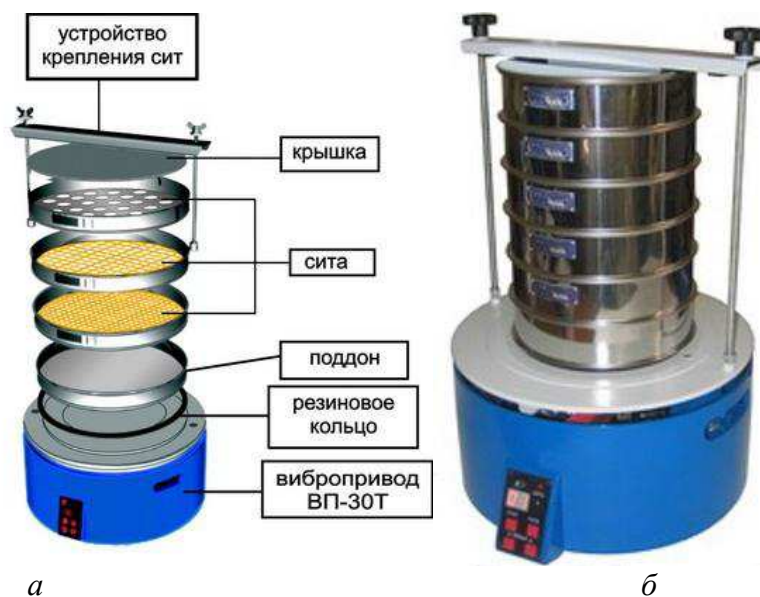


Рисунок 2.3 – Анализатор ситовый А20 с виброприводом ВПТ-220

Для получения массы определенного вещественного состава подготовленные компоненты взвешивали на лабораторных весах VIBRA AJH-220 SE в определенном процентном соотношении.

2.1.2 Сушка и высокотемпературный обжиг

Сушка массы проходила в естественных условиях.

Обжиг осуществлялся в муфельной печи SNOL 30/1300, по режимам, предусматривающим максимальную температуру обжига 1100 – 1125 °С, со скоростью нагрева 5 град/мин. После охлаждения образцов в печи исследовали их физико-механические свойства.

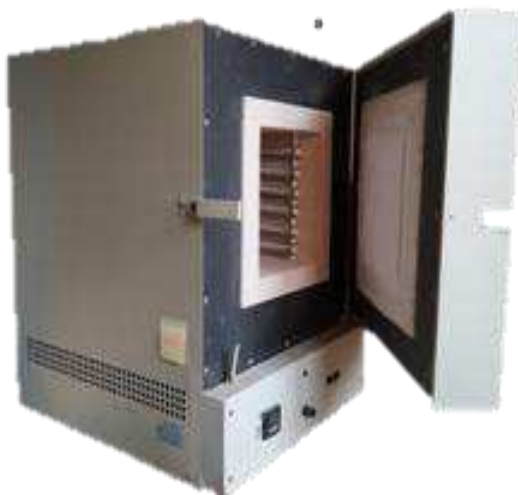


Рисунок 2.4 – Муфельной печь SNOL 30/1300

После завершения процесса образцы остывали в печи до комнатной температуры.

Процесс обжига керамических материалов можно разделить на несколько периодов:

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

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

В лабораторных условиях обжиг обычно ведут в течение 6 – 7ч. 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 1ч.

2.1.3 Исследование микроструктуры обожженных образцов

Подготовка микрошлифов осуществлялась следующим образом. Подготовку микрошлифа начинали с нанесения воды на грубую наждачку и круговыми движениями добивались от образца меньшей шероховатости, После 4 – 6 минут начинали использовать более мягкую наждачную шкурку с последовательным шестикратным уменьшением зернистости от 100 до 2500. На полировальном станке Saphir - 520 (рисунок 2.5) при помощи воды и алмазной пасты добивались от образца зеркальной поверхности.



Рисунок 2.5 – Полировальный станок Saphir - 520

Исследование структуры порошков и микроструктуры спеченных керамических материалов осуществляли с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss. Внешний вид устройства представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Световой инвертированный микроскоп универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss

Элементный и фазовый состав сырьевых материалов определяли соответственно рентгеноспектральным анализом на спектрометре Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Япония) и рентгенофазовым анализом на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu.



a



б

Рисунок 2.7 – Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Япония) (а) и XRD-6000 Shimadzu (б)

2.2 Методы испытаний

В качестве количественных характеристик степени спеченности фарфоровых масс выбраны кажущаяся плотность, водопоглощение и линейная усадка.

2.2.1 Определение плотности

Для определения кажущейся плотности спеченных фарфоровых масс использована формула:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

где m – масса образца, г;

V – объем образца, см³.

2.2.2 Определение водопоглощения

Водопоглощение определяют при погружении образцов в воду при атмосферном давлении и нормальной температуре по ГОСТ 530-95. Уровень воды должен быть выше образцов не менее чем на 50 мм. Для насыщения образцов водой их оставляют в ёмкости с водой на час. После указанного времени извлекают, протирают влажной мягкой тканью или губкой для удаления с поверхности капель влаги и взвешивают. Результаты взвешивания округляют до 0,1 г.

Водопоглощение определяют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса образца, насыщенного водой, г;

m – масса высушенного образца, г.

Результат вычисления округляют до 0,1 %.

2.2.3 Определение усадки

Для определения линейной усадки необходимо знать размеры проб до обжига и после обжига. Тогда по формуле найдём линейную усадку каждого образца:

$$\text{---} \quad , \quad (2.3)$$

где h_0 – высота образца до обжига, мм;

h_1 – высота образца после обжига, мм.

2.3 Планирование эксперимента

Это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью.

При планировании эксперимента не безразлично, какими свойствами обладает объект исследования. Укажем два основных требования, с которыми приходится считаться. Прежде всего, существенно ли воспроизводятся на объекте результаты эксперимента. Выберем некоторые уровни для всех факторов и в этих случаях проведем эксперимент. Затем повторим его несколько раз через равные промежутки времени и сравним значения параметра оптимизации. Разброс этих значений характеризует воспроизводимость результатов. Если он не превышает некоторой заранее заданной величины, то объект удовлетворяет требованиям воспроизводимости результатов, а если превышает, то не удовлетворяет этому требованию.

Планирование эксперимента предполагает активное вмешательство в процесс и возможность выбора в каждом опыте тех уровней факторов, которые представляют интерес. Поэтому такой эксперимент называется актив-

ным. Объект, на котором возможен активный эксперимент, называется управляемым. Это и есть второе требование к объекту исследования.

2.3.1 Факторы

Фактором называется измеряемая переменная величина, принимающая в некоторый момент времени определённое значение. Фактор считается заданным, если вместе с его названием указана область его применения. Под областью определения понимается совокупность всех значений, которые в принципе может принимать данный фактор.

При планировании эксперимента факторы должны быть управляемыми. Это значит, что экспериментатор, выбрав нужное значение фактора, может его поддерживать постоянным в течение всего опыта. В этом состоит особенность "активного эксперимента". Планировать эксперимент можно только в том случае, если уровни факторов подчиняются воле экспериментатора.

Требования к факторам: управляемость и однозначность. Управлять фактором – значит установить нужное значение и поддерживать его постоянным в течение опыта или менять по заданной программе.

Факторы должны непосредственно воздействовать на объект исследования. Они должны быть однозначными, т.е. не являться функцией других факторов.

При планировании эксперимента обычно изменяется несколько факторов. Поэтому очень важно сформулировать требования, которые предъявляются к совокупности факторов. Прежде всего, требования совместимости. Совместимость факторов означает, что все их комбинации осуществимы и безопасны.

При планировании эксперимента важна независимость факторов, т.е. возможность установления фактора на любом уровне вне зависимости от уровней других факторов. Если это условие невыполнимо, то невозможно

планировать эксперимент. Второе требование – отсутствие корреляции между факторами. Достаточно, чтобы связь не была линейной.

Требования к совокупности факторов: совместимость и отсутствие линейной корреляции. Выбранное множество факторов должно быть достаточно полным. Если какой – либо существенный фактор пропущен, то это приведет к неправильному определению оптимальных условий или большой ошибке опыта. Факторы могут быть количественными и качественными.

Точность фиксации факторов должна быть высока. Степень точности определяется диапазоном изменения факторов.

2.3.2 Полный факторный эксперимент

Первый этап планирования эксперимента для получения линейной модели основан на варьировании факторов на двух уровнях. В этом случае, если число факторов известно, можно сразу найти число опытов, необходимое для реализации всех возможных сочетаний уровней факторов. Простая формула, которая для этого используется:

$$N = 2^K, \tag{2.5}$$

где N – число опытов;

2 – число уровней;

K – число факторов.

В общем случае эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней факторов, называется полным факторным экспериментом. Если число уровней каждого фактора равно двум, то имеем полный факторный эксперимент типа 2^K .

В планировании эксперимента используются кодированные значения факторов: $+1$ и -1 . Условия эксперимента можно записать в виде таблицы,

где строки соответствуют различным факторам. Такие таблицы называются матрицами планирования эксперимента.

Матрица планирования эксперимента с двумя факторами представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Матрица планирования эксперимента 2^3

Номер опыта	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	+1	+1	+1	Y ₁
2	-1	+1	+1	Y ₂
3	+1	-1	+1	Y ₃
4	-1	-1	+1	Y ₄
5	+1	+1	-1	Y ₅
6	-1	+1	-1	Y ₆
7	+1	-1	-1	Y ₇
8	-1	-1	-1	Y ₈

Каждый столбец в матрице планирования называется вектор - столбцом, а каждая строка называется вектор – строкой.

2.3.3 Свойства полного факторного эксперимента типа 2^k

Матрицы полного факторного эксперимента обладают свойствами симметричности, нормировки, ортогональности и ротатабельности. Два свойства следуют непосредственно из построения матрицы. Первое – симметричность относительно эксперимента – формируется следующим образом: алгебраическая сумма элементов вектор – столбца каждого фактора равна нулю, или:

$$\sum_{j=1}^N X_{ji} = 0 \quad (2.6)$$

где $i=1$;

j – номер фактора;

$j = 1, 2 \dots k$;

N – число опытов.

Второе свойство – так называемое условие нормировки – формулируется следующим образом: сумма квадратов элементов каждого столбца равна числу опытов, или:

$$\sum_{i=1}^N X_{ji}^2 = N \quad (2.7)$$

Это следствие того, что значения факторов в матрице задаются $+1$ и -1 .

Третье свойство относится к совокупности столбцов. Сумма почленных произведений любых двух вектор – столбцов матрицы равна нулю, или:

$$\sum_{i=1}^N X_{ji} \cdot X_{ui} = 0 \quad (2.8)$$

где $j \neq u$;

$$u = 0, 1, 2, \dots,$$

Это свойство называется ортогональностью матрицы планирования.

Последнее, четвертое, свойство называется ротатабельностью. Оно означает, что все точки в матрице планирования подбираются так, чтобы точность предсказания значений параметра оптимизации была одинакова на равных расстояниях от центра эксперимента и не зависела от направления.

2.3.4 Полный факторный эксперимент и математическая модель

Цель – найти по результатам эксперимента значения неизвестных коэффициентов модели. Их можно вычислить по простой формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{iu} \cdot Y_u}{N} \quad (2.9)$$

где $i = 0, 1, \dots, k$,

Для подсчёта коэффициента b_1 используется вектор – столбец X_1 , а для b_2 – столбец X_2 . Теперь найдём b_0 . Если уравнение $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$ справедливо, т.е. b_0 среднее арифметическое значение параметра оптимизации. Чтобы его получить необходимо, сложить все Y и разделить на число опытов. Коэффициенты независимых переменных указывают на силу влияния факторов. Чем больше величина коэффициента, тем большее влияние оказывает фактор. Если коэффициент имеет знак плюс, т.е. с увеличением значения фактора параметр оптимизации увеличивается, а если минус уменьшается. Величина коэффициента соответствует вкладу данного фактора в величину параметра оптимизации при переходе фактора с нулевого уровня на верхний или нижний.

Область проведения эксперимента выбирается в два этапа.

Основной уровень – многомерная точка в факторном пространстве, задаваемая комбинацией уровней факторов. Построение плана эксперимента сводится к выбору экспериментальных точек, симметричных относительно основного уровня при установлении основного уровня приходится рассматривать различные ситуации. Ситуации задаются информацией о наилучших точках и определяют решения.

Следующий этап – выбор интервала варьирования факторов. Для каждого фактора определяются два уровня, на которых он варьируется в эксперименте. Уровни факторов изображаются двумя точками на координатной оси, симметрично относительно основного уровня. Один из уровней – верхний, другой – нижний. Интервалом варьирования факторов называется некоторое число свое для каждого фактора, прибавление которого к основному уровню дает верхний, а вычитание нижний уровень. Для упрощения записи оси задают так, чтобы верхний уровень соответствовал +1, нижний –1, основной 0. В задачах интерполяции интервал варьирования охватывает всю описываемую область.

Эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней, называется полным факторным экспериментом. Полный факторный эксперимент типа 2^k обладает свойствами симметричности, нормировки, ортогональности, ротатбельности. Коэффициенты, вычисленные по результатам эксперимента, указывают на силу влияния факторов. Эффект фактора численно равен удвоенному коэффициенту. В тех случаях, когда эффект одного фактора зависит от уровня, на котором находится другой фактор, говорят о наличии эффекта взаимодействия двух факторов. Для его количественной оценки получают столбец произведений этих факторов и обращаются с ними как с вектор – столбцом любого фактора.

2.3.5 Требования к фарфоро-фаянсовым изделиям.

Требования к фарфоровым изделиям по ГОСТ 54396-2011

Настоящий стандарт распространяется на посуду хозяйственную из низкотемпературного фарфора (полуфарфоровую) бытовую и для предприятий общественного питания.

1. Поверхность изделия, соприкасающаяся с пищевыми продуктами, должна быть кислотостойкой.
2. Водопоглощение изделий по черепку должно быть не более 0,8%.
3. Термостойкость изделий должна быть не менее 170 °С.

Требования к фарфоровым изделиям по ГОСТ 15167-93

Настоящий стандарт распространяется на керамические (фарфоровые, полуфарфоровые и фаянсовые) умывальники, смывные бачки, раковины и др. изделия, устанавливаемые в санитарных узлах, бытовых и др. помещениях зданий и сооружений различного назначения.

1. Изделия должны быть функционально пригодными водопоглощение изделий не должно быть более: фарфоровых – 1 %, полуфарфоровых – 5 %. Фаянсовых – 12 %.

2. Глазурь на изделиях должна быть термически и химически стойкой.

3. Изделия должны быть термически стойкими и механически прочными.

4. Изделия должны быть покрыты белой или цветной глазурью или декорированы различными методами.

Требования к фаянсовым изделиям по ГОСТ Р 54395-2011.

Настоящий стандарт распространяется на фаянсовую посуду

1. Поверхность изделия, соприкасающаяся с пищевыми продуктами, должна быть кислотостойкой.

2. Водопоглощение изделий не должно быть более 12 %.

3. Термостойкость изделий должна быть не менее 115 °С

Требования к фаянсовым изделиям по ГОСТ 28391-89

Настоящий стандарт распространяется на бытовые изделия из фаянса.

1. Изделия должны быть функционально пригодными. Водопоглощение изделий не должно быть более 12 %.

2. Термостойкость изделий должна быть не менее 115 °С.

3. Поверхность изделия, соприкасающаяся с пищевыми продуктами, должна быть кислотостойкой.

4. Изделия должны быть покрыты белой или цветной глазурью или декорированы различными методами.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перспективными сырьевыми материалами для использования в качестве компонентов керамической массы являются глина Компановского месторождения, расположенное в Уярском районе Красноярского края в 17 км от ст. Балай Красноярской ж.д. в районе п. Компан, суглинки Кубековского месторождения, а также «хвосты» обогащения молибденовых руд Сорского молибденового комбината. Химический и минералогический состав исходного глинистого сырья представлен в таблице 3.1 и 3.2. Глина Компановского месторождения характеризуется достаточно высоким содержанием глинистых минералов (72 масс. %), а именно каолинита и гидрослюд. В качестве непластичных соединений отмечается присутствие кварца, полевого шпата, в основном в виде ортоклаза и незначительное количество гематита. Выполненный термический анализ основных глинистых объектов исследований глины Компановского месторождения подтвердил минералогический состав пород. Результаты термического анализа изображены на рисунке 3.1

Наличие каолинита в Компановской глине обуславливает эндоэффект при температуре 90 – 130 °С, связанный с удалением из минерала адсорбционной воды. Второй глубокий эндотермический эффект определяется процессом удаления из каолинита двух молекул конституционной воды, минимум которого приходится на 520–590 °С. Экзотермический эффект в 950 – 1020 °С связан с переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и началом процесса образования муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Выбор в качестве глинистого компонента для получения низкотемпературного фаянса огнеупорной глины Кантатского месторождения взамен каолина основан на ее минералогическом составе с преобладанием в нем глинистого минерала каолинита в значительных количествах.

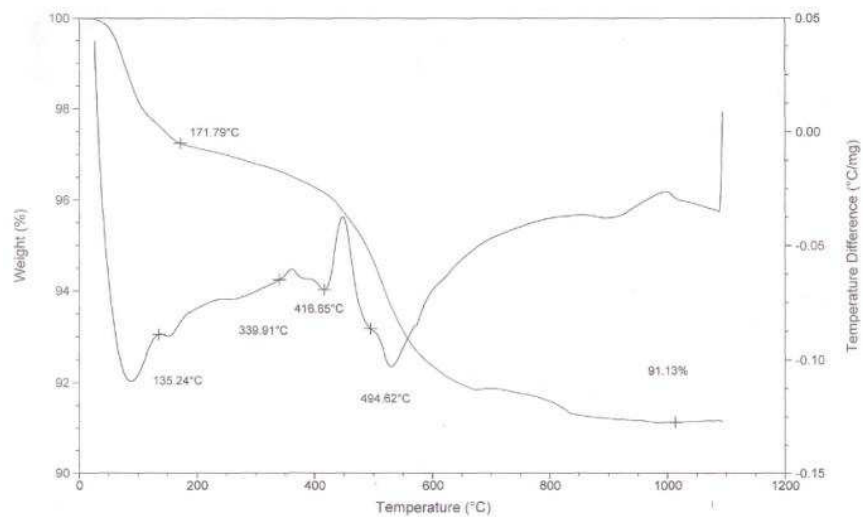
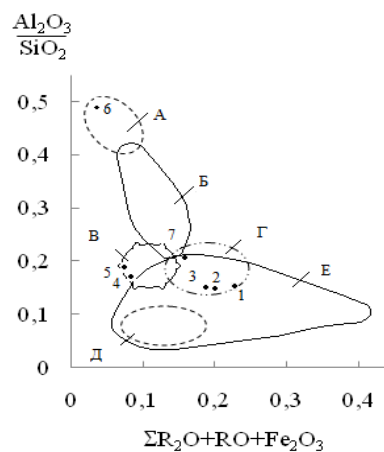


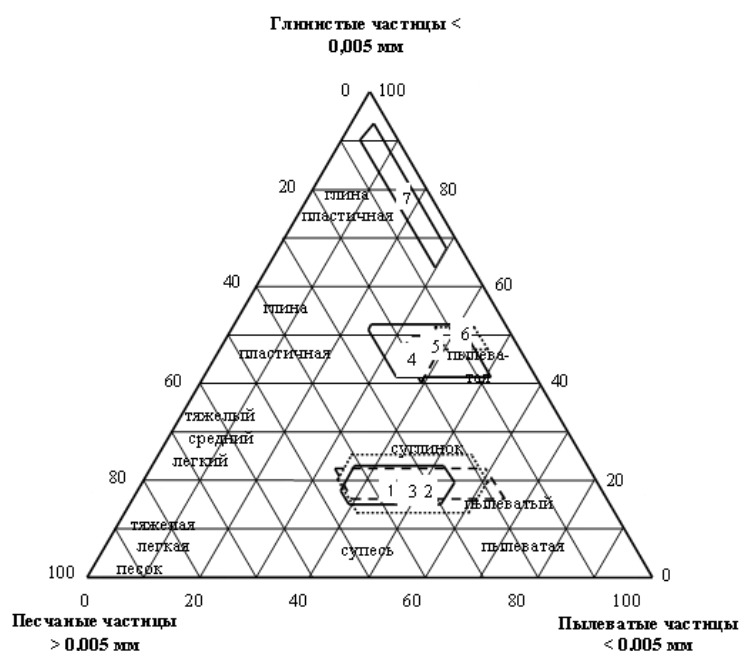
Рисунок 3.1 – Дериватограммы глин Компановского месторождения

На рисунке 3.2 глина Компановская захватывает области её использования при производстве гончарных изделий, плиток для полов, огнеупорных изделий, что определяет перспективность её использования в качестве пластифицирующего компонента матрицы. Гранулометрический состав исходного глинистого сырья представлен в таблице 3.3. На рисунке 3.3 представлена диаграмма гранулометрического состава глинистых пород.



Области: А–каолины и глины для тонкой керамики и огнеупорных изделий; Б–глина для производства плиток для полов; В–гончарные глины; Г–черепичные глины; Д и Е–кирпичные глины. Точки: 3–суглинок кубековский; 4–глина компановская

Рисунок 3.2 – Расположение исходных глинистых пород на диаграмме их применения в зависимости от химического состава (по А.И. Августинику)



3–суглинок Кубековский; 4–глина Компановская

Рисунок 3.3 – Расположение исходных глинистых сырьевых материалов на диаграмме (В.В. Охотина) классификации глин по гранулометрическому составу

Таблица 3.1 – Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Суглинок кубековский	55,90	13,75	0,15	6,30	6,00	3,11	1,14	3,00	10,65
Глина компановская	66,65	16,02	0,18	2,88	0,50	1,50	1,00	0,56	10,71
Глина огнеупорная кантатская	61,79	23,20	-	0,34	0,27	0,15	1,24	1,43	11,57

Таблица 3.2 – Минералогический состав исходного глинистого сырья, %

Наименование сырья	Содержание минералов									
	каолинит	монтмориллонит	гидро-слюда	хлорит	кварц	полево-шпат	карбонаты	слюда	гидрооксиды железа	органика
Суглинок кубековский	0-12	22-25	3-15	1-2	2-14	10-11	10-11	2-3	4-5	6-7
Глина компановская	5-47	-	25-27	-	5-6	5-7	3-5	4-5	2-3	3-5

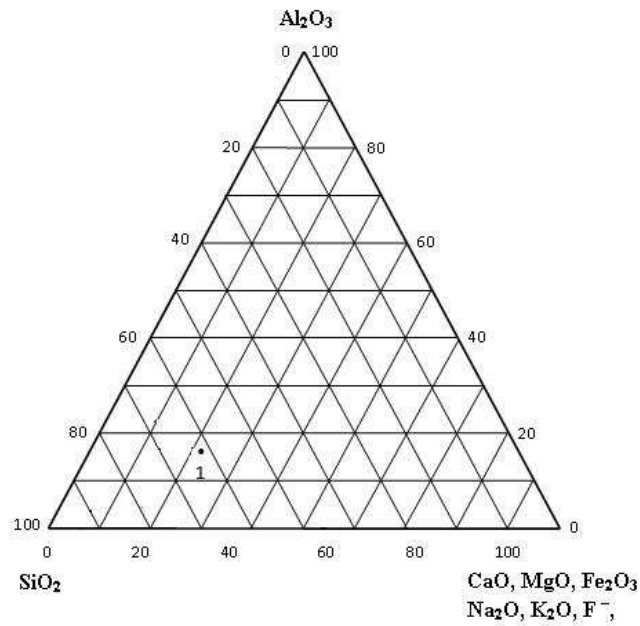
Таблица 3.3 – Гранулометрический состав исходного глинистого сырья, %

Наименование сырья	Тип породы	Содержание частиц, %, размером, мм			
		Песчаные (1-0,05)	Пылеватые (0,05-0,005)	Глинистые менее (0,005)	В том числе глинистые менее (0,001)
Суглинок кубековский	Суглинок средний	19,54-46,23 (32,89)	34,65-59,08 (46,87)	13,24-24,55 (18,90)	11,14-19,78 (15,46)
Глина компановская	Глина	8,00-30,00 (19,00)	24,10-56,00 (40,05)	41,00-52,00 (46,50)	17,42-26,50 (21,96)

Химический состав техногенных продуктов представлен в таблице 3.4. Расположение химического состава исследованных техногенных продуктов представлено на тройной диаграмме $Al_2O_3-SiO_2-(CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, F-, \text{ п.п.п.})$ (рисунок 3.4). На основе химического состава многотоннажных отходов центральных и южных районов Красноярского края в качестве перспективного комплексного заменителя в фарфоро-фаянсовых массах кварца и полевого шпата выбраны отходы обогащения молибденовых руд Сорского горно-обогатительного комбината. Дериватограмма соответствующих кварцсодержащих сырьевых материалов представлены на рисунке 3.5.

Таблица 3.4 – Химический состав техногенных отходов, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	п.п.п.
«Хвосты» обогащения молибденовых руд (сорские «хвосты») - республика Хакасия)	62,05	15,94	0,71	4,72	2,01	4,27	3,85	0,58	2,39



1 – кварц-полевошпатовый сорский песок.

Рисунок 3.4 – Расположение составов отходов на тройной диаграмме Al_2O_3 – SiO_2 –(CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , F^- , п.п.п.)

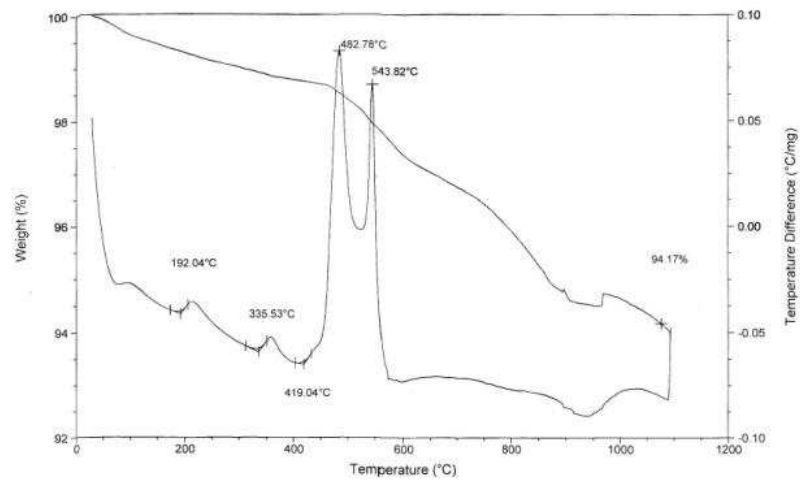


Рисунок 3.5 – Термограмма кварцсодержащих отходов обогащения молибденовых руд

«Хвосты» обогащения Сорского ГОКа (кварц полевошпатовый сорский песок) поступают в хвостохранилище в виде песка. Зерновой состав песка представлен в таблице 3.5.

В зависимости от места его отбора в хвостохранилище состав меняется от очень тонкого с содержанием пылевидных и глинистых частиц 34,5 % до мелкого с содержанием таких частиц 13 % [35].

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав сорского песка

Содержание частиц, %, размером, мм					Модуль крупности
3,5-1,64	0,315	0,16	<0,16	Пылевидные и глинистые фракции	
2,1-4,9	11,2-38,2	26,6-45,0	14,7-57,3	13,2-34,5	0,6-1,5

Сорские «хвосты» молибденового комбината, помимо кварца - $d/n=0,334;0,426;0,181$ нм, представлены полевошпатовыми минералами: ортоклазом, альбитом и др. (рис. 3.6). Количество кварца в песке составляет 25-38 %, полевого шпата – 51-56 %, большая часть которого (29 %) находится в тонкодисперстной (0,005-0,1 мм) фракции, кальцита -8-10 %. Зерна песка имеют плотную стекловидную структуру, отличаются по цвету. Зерна кварца белого цвета или бесцветны.

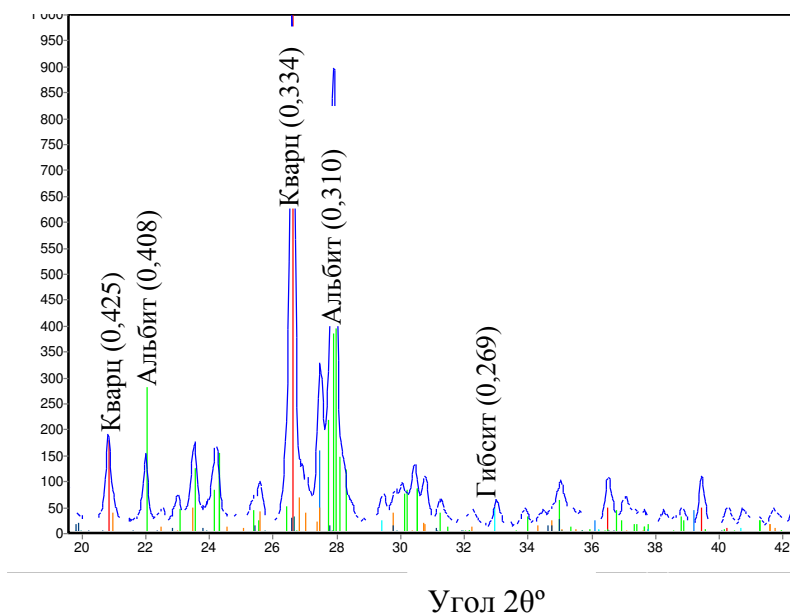


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма отходов обогащения молибденовых руд

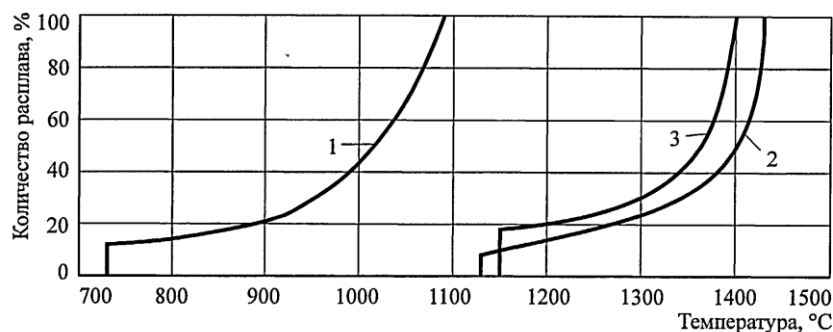


Рисунок 3.7 – Кривые плавкости кварц-полевошпатового сорского песка в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1), $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (2) и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (3)

Сорский песок характеризуется плавным и более равномерным нарастанием расплава при его термической обработке, благоприятным для спекания. После обжига при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ водопоглощение образцов составляет $4,8\%$. Основными кристаллическими фазами обожженного при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ песка являются анорит, ортоклаз, альбит, муллитоподобная фаза и кварц. Плавнеобразующий эффект появляется при температурах $1050 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

3.1 Выбор параметров оптимизации и факторов воздействия

В качестве параметров оптимизации выбраны: плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ (Y_1), водопоглощение, % (Y_2), усадка (Y_3) выбор данных параметров оптимизации основан на существенном их влиянии на эксплуатационные свойства.

В качестве факторов воздействия выбраны: содержание сорских хвостов, мас.% (X_1); температура обжига $^\circ\text{C}$, (X_2), продолжительность изотермической выдержки (X_3). Эти факторы в большой степени воздействуют на представленные параметры оптимизации.

На основании априорной информации выбраны уровни и интервалы варьирования факторов. Факторы, влияющие на процесс получения, и свойства керамических материалов и интервалы их варьирования приведены в таблице

Таблица 3.6 – Факторы и интервалы их варьирования для фарфора

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
X ₁ – содержание кварц-полевошпатовых песков, масс. %	35	40	45	5
X ₂ – температура обжига, °С	1100	1112,5	1125	12,5
X ₃ – продолжительность изотермической выдержки, ч	1	1,5	2	0,5

Таблица 3.7 – Факторы и интервалы их варьирования для фаянса

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
X ₁ – содержание кварц-полевошпатовых песков, масс. %	40	45	50	5
X ₂ – температура обжига, °С	1050	1100	1150	50
X ₃ – продолжительность изотермической выдержки, ч	1	1,5	2	0,5

3.2 Определение ошибки опыта

По параллельным опытам оценивается ошибка опыта (ошибка воспроизводимости). Для этого опыт воспроизводится в одинаковых условиях несколько раз и затем берется среднее арифметическое всех результатов – \bar{y} :

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} = \frac{\sum_{r=1}^n y_r}{n} \quad (3.1)$$

Далее рассчитывается дисперсия, характеризующая рассеяние результатов экспериментов стандартное отклонение. Оценку дисперсии получают по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{r=1}^n (y_{ri} - \bar{y})^2}{fy}, \quad (3.2)$$

где r – номер параллельного опыта;

n – число параллельных опытов;

$fy = n-1$ – число степеней свободы.

Стандартное отклонение определяется по формуле:

$$S_y = \sqrt{S_y^2} \quad (3.3)$$

Находим среднеарифметические значения водопоглощения, кажущейся плотности и линейной усадки.

$$c_p = 0,9 + 0,7 + 0,8 = 0,8 \%$$

$$c_p = 2,21 + 2,24 + 2,24 = 2,23 \text{ г/см}^3$$

$$c_p = 6,8 + 6,9 + 7,3 = 7,0 \%$$

Рассчитываем оценку дисперсии для водопоглощения, кажущейся плотности и линейной усадки.

$$^2 = (0,9 - 0,8)^2 + (0,7 - 0,9)^2 + (0,8 - 0,8)^2 / 3 - 1 = 10^{-2}$$

$$^2 = (2,21 - 2,23)^2 + (2,24 - 2,23)^2 + (2,24 - 2,23)^2 / 3 - 1 = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$^2 = (6,8 - 7)^2 + (6,9 - 7)^2 + (7,3 - 7)^2 / 3 - 1 = 7 \cdot 10^{-2}$$

Далее рассчитывается стандартное отклонение.

$$= \sqrt{\quad} = 0,1$$

$$= \sqrt{\quad} = 0,017$$

$$= \sqrt{\quad} = 0,26$$

Результаты расчета представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Матрица планирования и результаты эксперимента для фарфора

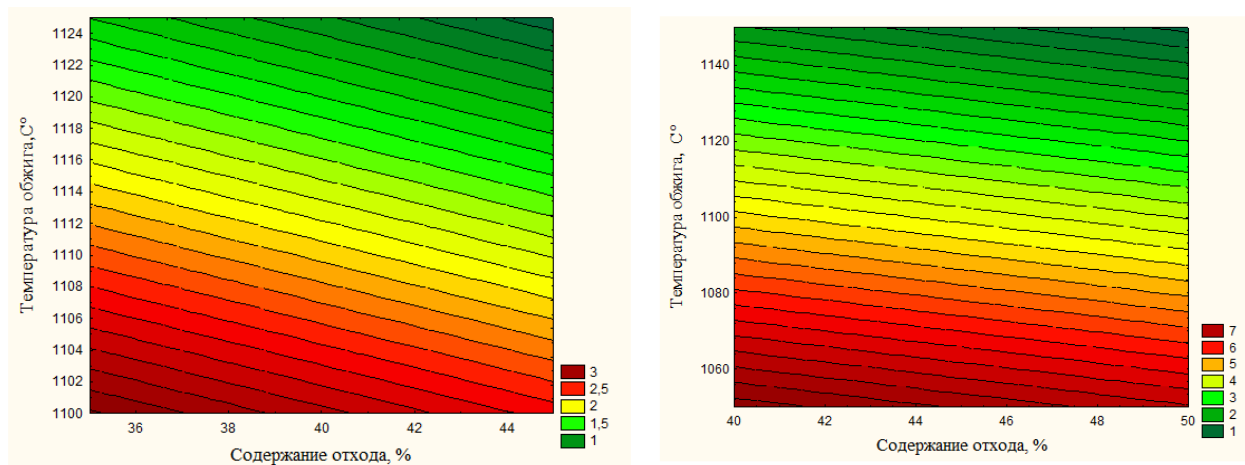
Но мер пр об ы				Содержа- ние сор- ских хво- стов, %	Темпера- тура об- жига, °С	Продол- жи- тельность изотерми- ческой вы- держки	Плотность (ср.), —	Стандарт- ное отклоне- ние S_y	Водопогло- щение, % (ср.)	Стандартное отклонение S_y	Усадка ли- нейная, L (средняя)	Стандарт- ное от- клоне-ние S_y
1	+	+	+	45	1125	2	2,23	0,017	0,8	0,1	7,0	0,26
2	-	+	+	35	1125	2	2,20	0,06	0,98	0,07	6,7	0,17
3	+	-	+	45	1100	2	2,15	0,3	2,24	0,014	6,5	0,1
4	-	-	+	35	1100	2	2,1	0,072	3,0	0,024	6,2	0,1
5	+	+	-	45	1125	1	2,21	0,085	0,88	0,052	6,8	0,1
6	-	+	-	35	1125	1	2,19	0,085	1,0	0,052	6,5	0,17
7	+	-	-	45	1100	1	2,10	0,1	2,46	0,1	6,3	0,26
8	-	-	-	35	1100	1	2,05	0,05	3,64	0,83	5,9	0,1

Таблица 3.5 – Матрица планирования и результаты эксперимента для фаянса

Но мер пр об ы				Содержа- ние сор- ских хво- стов,%	Темпера- тура об- жига, °С	Продол- жи- тельность изотерми- ческой вы- держки	Плотность ср.), —	Стандарт- ное отклоне- ние S_y	Водопогло- щение, % (ср.)	Стандартное отклонение S_y	Усадка ли- нейная, L (средняя)	Стандарт- ное от- клоне-ние S_y
1	+	+	+	50	1150	2	2,31	0,017	0,7	0,1	8,67	0,26
2	-	+	+	40	1150	2	2,29	0,06	0,85	0,07	11,33	0,17
3	+	-	+	50	1050	2	2,1	0,3	6,0	0,014	7,0	0,1
4	-	-	+	40	1050	2	2,03	0,072	7,48	0,024	10,0	0,1
5	+	+	-	50	1150	1	2,24	0,085	1,28	0,052	10,67	0,1
6	-	+	-	40	1150	1	2,20	0,085	1,58	0,052	11,0	0,17
7	+	-	-	50	1050	1	2,16	0,1	6,93	0,1	6,67	0,26
8	-	-	-	40	1050	1	2,10	0,05	8,45	0,83	8,67	0,1

3.3 Обработка результатов исследования для фарфоровых масс

Для удобства восприятия установленных закономерностей в программе «Статистика» построены графики зависимости основных факторов воздействия и параметров оптимизации, которые представлены на рисунке.



а

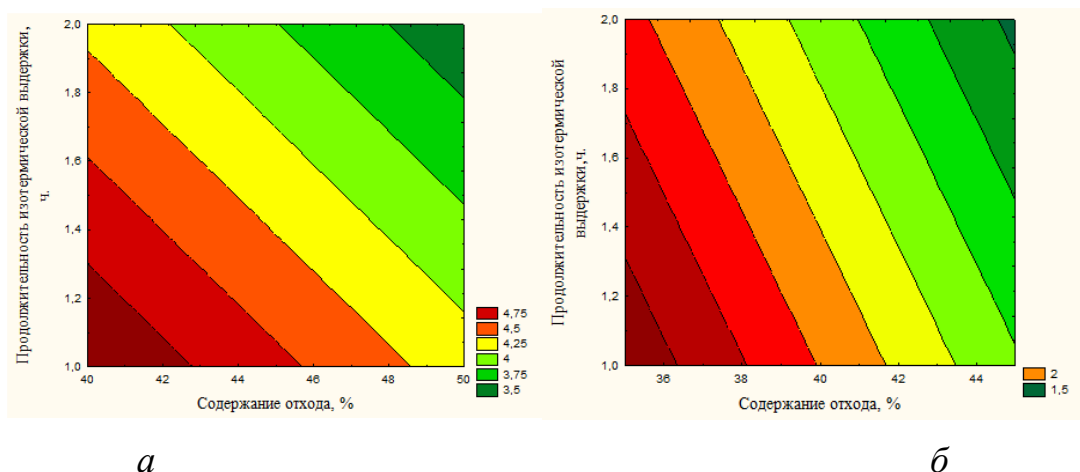
б

а-фаянс, б-фарфор

Рисунок 3.8 – Зависимости водопоглощения от температуры обжига и содержания кварц-полевошпатового песка

На рисунке 3.8 представлена зависимость водопоглощения от количества кварц-полевошпатовых песков и температуры изотермической выдержки. Установлено, что с увеличением содержания кварц-полевошпатовых песков и повышением температуры обжига показатель водопоглощения снижается и достигает минимального значения 0,7 % для фарфора и 0,7% для фаянса.

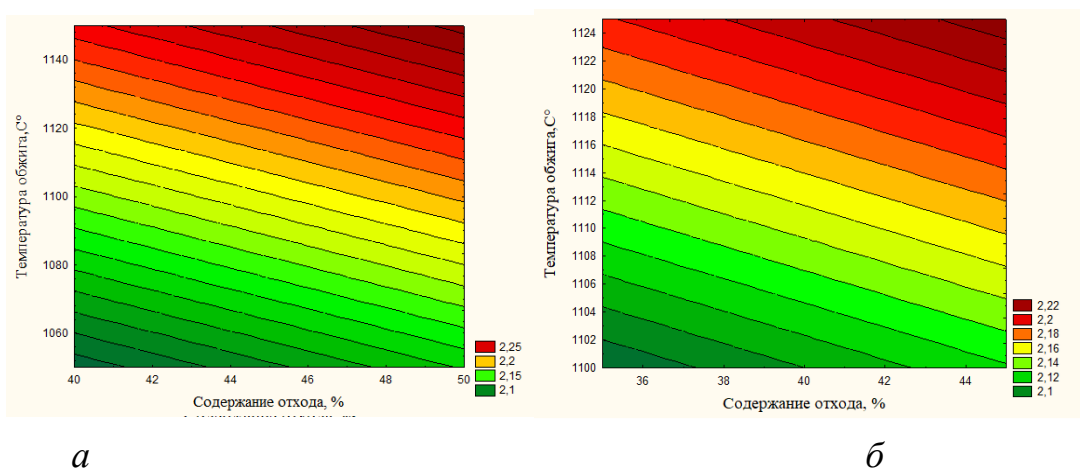
На рисунке 3.9 представлена зависимость водопоглощения от продолжительности изотермической выдержки и содержания кварц-полевошпатовых песков. Можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания сорских песков и повышением увеличением продолжительности изотермической выдержки водопоглощение снижается.



а-фаянс, б-фарфор

Рисунок 3.9 – Зависимость водопоглощения от продолжительности изотермической выдержки и содержания кварц-полевошпатовых песков

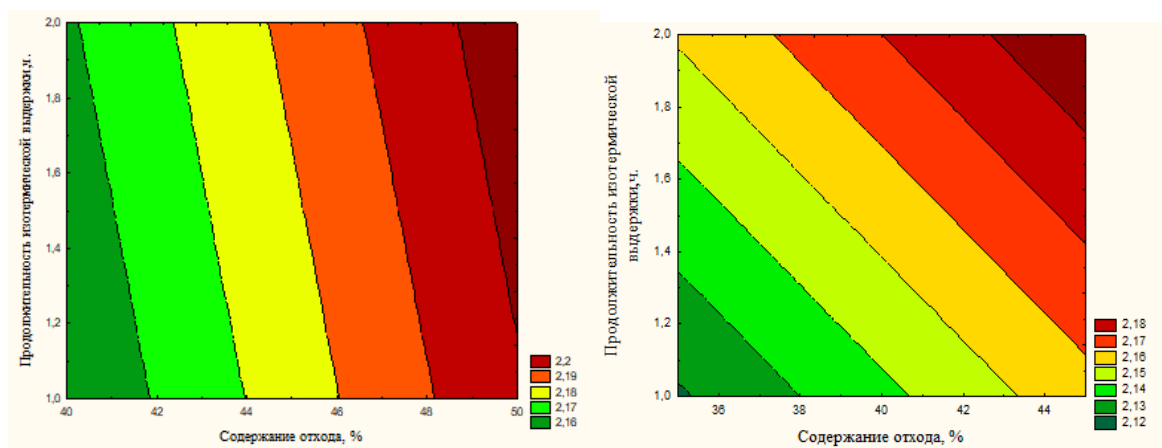
Зависимость усадки от содержания кварц-полевошпатовых песков и продолжительности изотермической выдержки, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания кварц-полевошпатовых песков и увеличением продолжительности изотермической выдержки усадка увеличивается и достигает своего максимального значения 7,0 % у фарфора. У фаянса значение линейной усадки равно 8,67%.



а-фаянс, б-фарфор

Рисунок 3.10 – Зависимость плотности от температуры изотермической выдержки и содержания кварц-полевошпатового песка

На рисунке 3.10,3.11 представлена зависимость плотности от содержания кварц-полевошпатовых песков и температуры и продолжительности изотермической выдержки, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания кварц-полевошпатовых песков и повышением температуры плотность увеличивается и достигает своего максимального значения 2,24 г/см³ у фарфора и 2,32 г/см³ у фаянса.

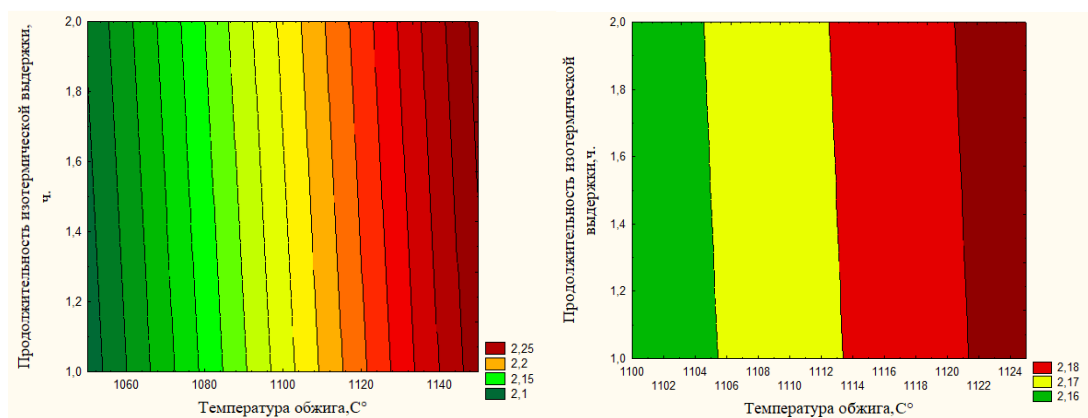


а

б

а-фаянс, б-фарфор

Рисунок 3.11 – Зависимость плотности от продолжительности изотермической выдержки и содержания кварц-полевошпатового песка



а

б

а-фаянс, б-фарфор

Рисунок 3.12 – Зависимость плотности от продолжительности изотермической выдержки и температуры изотермической выдержки

На рисунке 3.12 представлена зависимость плотности от температуры изотермической выдержки и продолжительности изотермической выдержки, можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры обжига и увеличением продолжительности выдержки плотность увеличивается и достигает своего максимального значения $2,24 \text{ г/см}^3$ у фарфора и $2,32 \text{ г/см}^3$ у фаянса.

Спекаемость сырьевых смесей – важнейший признак, определяющий пригодность их для производства керамических материалов. Она определялась исходя из анализа кривых изменения усадки, водопоглощения и кажущейся плотности образцов различного состава в зависимости от температуры их обжига и времени изотермической выдержки. Обожженные образцы испытывали в соответствии с требованиями действующего стандарта 15167-93. Измерение плотности, усадки и водопоглощения образцов осуществляли в соответствии с ГОСТ 29225 – 91.

Из таблицы 3.4, видно, что максимальная плотность, максимальная усадка и минимальное водопоглощение фарфоровых образцов достигается при введении в массу кварц-полевошпатовых песков – 45 масс.%. Получено минимальное водопоглощение 0,8 %, максимальная усадка 7,0 % и максимальная кажущаяся плотность $2,24 \text{ г/см}^3$.

Из таблицы 3.5 видно, что максимальная плотность и минимальное водопоглощение образцов достигается при введении в фаянсовую массу кварц-полевошпатовых песков – 50 масс.%. Получено минимальное водопоглощение 0,7 %, максимальная усадка 8,67 % и максимальная кажущаяся плотность $2,31 \text{ г/см}^3$.

Представленная на рисунке 3.13 микрофотография спеченной фарфоровой массы свидетельствует о получении тонкой матричной структуры низкотемпературного фарфора в виде кристаллов муллита, альбита и стеклообразной фазы, удерживающей зерна кварца и кристобалита.

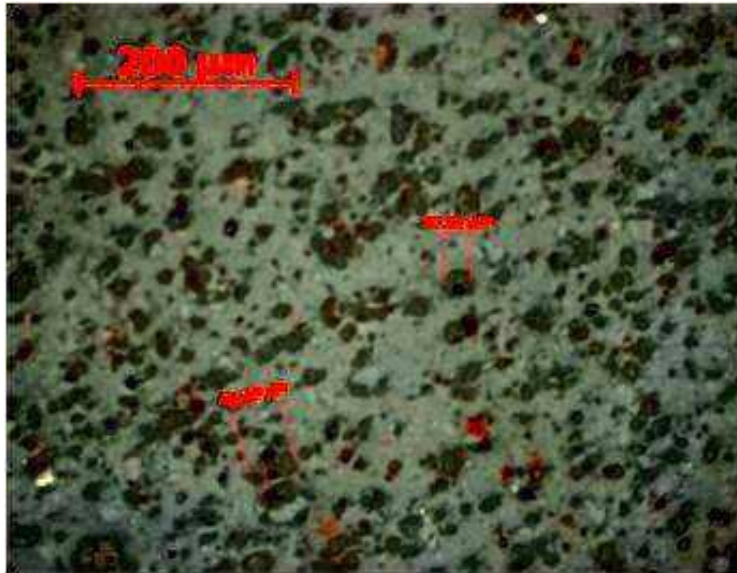


Рисунок 3.13 – Микрофотография фарфора низкотемпературного обжига

Выполненный рентгенофазовый анализ (рисунок 3.14) спеченной фарфоровой керамики подтверждает данные выводы по минералогическому составу спека. При температурах обжига установлено достаточно высокое содержание муллита (11–21 масс. %), обеспечивающего высокие эксплуатационные свойства.

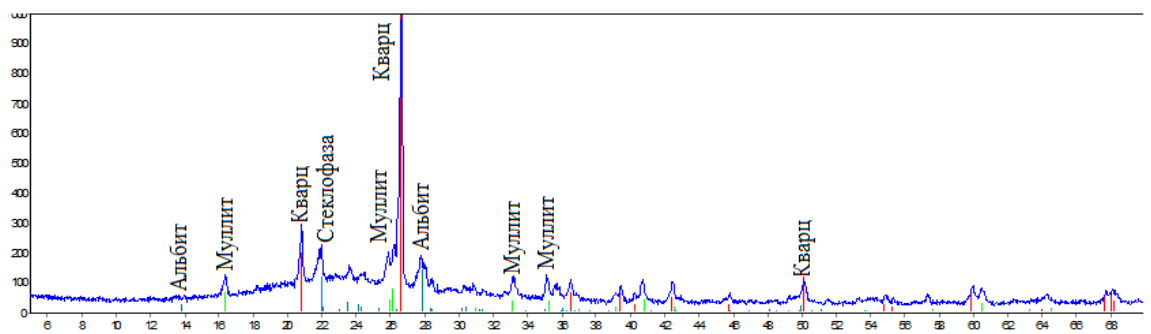


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма фарфора низкотемпературного обжига

Исследованы физические показатели образцов фарфора и фаянса полученные на оптимальных составах и технологических режимах (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Физические показатели фарфора и фаянса

Наименование показателя	Фарфор			Фаянс		
	Стандартный образец	Образец оптимального состава		Стандартный образец	Образец оптимального состава	
Водопоглощение	ГОСТ 54396-2011	$\leq 0,8\%$.	0,8%.	ГОСТ Р 54395-2011.	$\leq 12\%$	0,7 %
	ГОСТ 15167-93	$\leq 1\%$.		ГОСТ 28391-89		

Образцы фарфора и фаянса по значению водопоглощения полностью соответствуют требованиям ГОСТ 54396 – 2011.

4 Экономическая часть

4.1 Смета затрат на проведение работы

Смета затрат даёт общий свод всех расходов, связанных с проведением работы. Смета затрат составляется по следующим статьям материальные расходы; расходы на оплату труда; отчисления на социальные нужды; суммы начисленной амортизации; прочие расходы;

4.1.1 Материальные расходы

Стоимость материалов приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расходы на материалы

Материал	Количество, кг	Цена, руб./кг	Стоимость, руб.
Глина компановская	1	8	8
Глина кантантская	1	7,5	7,5
Сорские «хвосты»	1	0,5	0,5
Суглинок кубековский	1	1,8	1,8
Стеклобой	0,5	4	2
Этиловый спирт, л	0,02	110	2,2
Вата, пачка	0,5	35	17,5
Пипетка медицинская,	1	9	9
Перчатки медицинские,	4	13	52
Маска, шт	6	10	60
Итого			160,5

Затраты на электроэнергию $C_э$ определяем по формуле (4.8).

$$C_э = M T_f K_m K_t C_э, \quad (4.8)$$

где M – суммарно установленная мощность оборудования, кВт/час;

Тф – фактически отработанное студентом время оборудования, час;
 Км, Кт – коэффициенты использования оборудования по мощности и времени соответственно, доли ед. ($K_m = 0,8$; $K_t = 0,8$);

Цэ – цена за 1кВт*ч электроэнергии, руб/кВт*час.

Энергетические затраты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность кВт	Тф, час	Цэ, руб/кВт*ч	Стоимость, руб
Дробилка щековая ШДб	1,1	1	1,6	1,13
Кольцевая мельница ROCKLABS	1,1	1,5	1,6	1,69
Пресс механический	1,2	42	1,6	51,61
Печь муфельная SNOL 30/1300	4,6	28	1,6	131,89
Весы лабораторные VIBRA AJH-220 CE	0,015	56	1,6	0,86
Вибропривод ВПТ 220	0,5	0,25	1,6	0,128
ИТОГО				187,31

4.1.2 Расходы на оплату труда

При составлении сметы затрат учитываем заработную плату научного руководителя, консультантов по экономике и охране труда в расчете на одного дипломника и стипендию дипломника.

Зарботную плату основных исполнителей(исполнителя) по теме определяем умножением месячных окладов(стипендий) на количество месяцев работы. Зарплату руководителя дипломной работы находят из расчёта 18 ч на одного дипломника, консультантов по экономической части и охране труда — 2 ч на

одного дипломника. Годовой фонд времени работы руководителя и консультантов 1540 ч.

Расходы на оплату труда представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Расходы на оплату труда

Основные исполнители	Месячная з/п руб/мес	Время, ч	Сумма, руб.
Исполнитель	2800	2160	9100
Научный руководитель	27000	22	3787,01
Консультант по экономике	22000	2	685,71
Консультант по охране труда	22000	2	685,71
ИТОГО			14258,43

4.1.3 Отчисления на социальные нужды

Платежи во внебюджетные фонды принимаем в размере 30 % от заработной платы:

$$K_c = 14258,43 * 0,3 = 4277,53 \text{ руб.}$$

4.1.4 Суммы начисленной амортизации

Годовая норма амортизационных отчислений определяем по формуле(4.10):

$$НА = 1/ТПИ * 100\%, \quad (4.10)$$

Данные по амортизации оборудования представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Количество, шт.	Стоимость, руб.	На, %	Время использования, мес.	Общая сумма, руб.
Дробилка щековая ЩДб	1	100000	0,64	3	91,32
Кольцевая мельница ROCKLABS	1	500000	0,64	3	684,93
Пресс механический	1	10000	0,83	3	22,83
Печь муфельная SNOL 30/1300	1	83205	0,83	3	949,83
Весы лабораторные VIBRA АЖ-220 СЕ	1	62300	0,56	3	199,13
Вибропривод	1	27500	0,83	3	313,93
ИТОГО					2261,97

4.1.5 Прочие расходы

В нашем случае к прочим расходам будут относиться накладные расходы, их принимаем 25% от общей величины прямых затрат на данную работу:

$$\text{ПР} = 0,25 * 20243 = 5060,75 \text{ руб.}$$

Все расчёты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Смета затрат

Статьи расходов	Сумма затрат, руб.
Материальные расходы	356,76
Расходы на оплату труда	14258,43
Отчисления на социальные нужды	4277,53
Суммы начисленной амортизации	2261,97
Прочие расходы	5060,75
Итого	26215,44

4.2 Оценка экономического эффекта от использования результатов работы

Традиционное использование фарфоро-фаянсовых изделий носит хозяйственно-бытовой характер, основным сырьём являются высококачественные глины, кварцевый песок и полевые шпаты и т.п. Частично традиционное сырье можно заменить на отходы промышленности, при этом объёмы использования весьма невелики

Использование вторичных сырьевых материалов и отходов других производств является перспективным направлением для развития керамической промышленности. Это позволяет снизить себестоимость продукции и сэкономить традиционные керамическое сырье.

Для расчёта экономического эффекта от внедрения нового материала, рассмотрим два варианта. Для сравнения первого вариант -фаянсовая плитка, получаемая на керамическом заводе «Фасад». Мощность завода – 100 тыс.м² в год. Для второго варианта – плитка, в составе которого местное сырье и отходы промышленности. Показатели по сравниваемым вариантам приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Показатели по сравниваемым вариантам

Элементы	Первый вариант			Элементы	Второй вариант		
	Расход, т/м ²	Цена, руб/т	Сумма, руб		Расход, т/м ²	Цена, руб/т	Сумма, руб
Глина Новоорская	0,00549	9000	49,41	Глина Кантантская	0,00498	7500	37,35
Чупинские полевые шпаты	0,01485	3000	44,55	Сорские «хвосты»	0,01369	500	6,85
Кварцевый песок	0,00567	1200	6,80	Суглинок Кубековский	0,00623	1800	11,21
ИТОГО			100,76				55,41
Топливо	0,00214	1200	2,57		0,00193	1200	2,32
ИТОГО			2,57				2,32

Исходя из таблицы 4.8, рассчитываем экономическую эффективность по формуле:

$$\text{Эу} = (C1 - C2) \cdot B \quad (4.11)$$

где C1 – затраты на раковину по 1 варианту;

C2 – затраты на раковину по второму варианту.

Экономия на сырье: $\Delta C_{\text{с}} = 100,76 - 55,41 = 45,35$ руб/м²;

Экономия на топливе: $\Delta C_{\text{т}} = 2,57 - 2,32 = 0,25$ руб/м²;

Общая экономия: $\Delta C_{\text{общ}} = 45,35 + 0,25 = 45,6$ руб/м².

$\text{Эу} = (103,33 - 57,73) \cdot 100000 = 4,560$ млн/год

Расчёты показали, что замена традиционного сырья для производства фаянсовой плитки на местное сырье и отходы промышленного производства экономически выгодна.

Вывод:

1. Разработана сетевая модель выполнения работы. Критический путь составил 70 дней.

2. Составлена смета затрат на выполнение работы, общая сумма равна 26215,44 руб.

3. Дана оценка экономической эффективности частичной замены первичного сырья на отходы. Экономия составляет 4,560 млн/год, при выпуске 100 тыс. м² фаянсовых плиток в год.

5 Охрана труда и окружающей среды

При выполнении работы приходится сталкиваться с рядом опасных и вредных факторов, которые требуют соблюдения техники безопасности и охраны труда. К таким факторам относятся движущиеся механизмы, отлетающие частицы обрабатываемого материала и инструмента, электрический ток и повышенная температура поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов и т.д.

Одной из целей исследования является предотвратить возможные неблагоприятные последствия его работы. Для этого нужно проанализировать условия проведения работы, куда входят:

- характеристика помещения (освещённость и микроклимат);
- токсикологическая характеристика используемых и образующихся веществ;
- противопожарная безопасность;
- электробезопасность и др.

Невозможно разработать абсолютно безопасный процесс или технику, но нужно стараться свести все вредные и опасные факторы к нулю.

5.1 Анализ условий проведения эксперимента в отношении возможных опасных и вредных факторов

Целью работы является исследование и разработка составов и технологических режимов получения фарфоро-фаянсовых изделий с пониженной температурой спекания. Основными материалами, которые использовались для получения образцов, являлись глина Кантантская, суглинок Кубековсий, Сорские «хвосты», глина Компановского месторождения, бой тарного стекла. Наибольшее процентное содержание в массе приходится на диоксид кремния (SiO_2). Перечень потенциально опасных и вредных факторов приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при проведении исследования

Операция технологического процесса	Наименование оборудования	Опасные факторы		Вредные факторы		
		Эл. ток	Нагретые тела	Тепловое излучение	Пыль порошков	Шум
Подготовка и измельчение исходных сырьевых материалов	Кольцевая мельница	+	–	–	+	+
Рассев материалов на фракции	Вибросита	+	–	–	+	+
Подготовка навесок, взвешивание компонентов шихты	Электронные весы	+	–	–	+	–
Формование образцов	Лабораторный пресс	+	–	–	+	+
Сушка и обжиг образцов	Автоматическая печь	+	+	+	–	–

5.2 Физико-химическая и токсикологическая характеристика применяемых и образующихся веществ и материалов

В процессе работы использовались следующие материалы: глина Компановская, глина Кантатская, суглинок Кубековский, Сорский песок, стеклобой.

Применяемое в процессе производства сырье и материалы в ряде случаев могут оказать негативное влияние на человека и окружающую природу. Целесообразно рассмотреть токсикологическую оценку основных видов сырья.

Наибольшее процентное содержание в обоих массах приходится на Сорский песок. Характеристика всех веществ, входящих в шихту (керамическую массу) приведена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Токсикологическая характеристика веществ

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Количество, г/сут.	ПДК в рабочей зоне, мг/м	Класс токсичности	Характер воздействия на организм человека
Глина Компановская	Твердое вещество	400	2	3	Типичное заболевание, возникающее под воздействием кремнийсодержащих пылей
Глина Кантатская	Твердое вещество	400	2	3	
Суглинок Кубековский	Твердое вещество	400	2	3	Силикоз. Опасен прогрессирующий фиброз легочной ткани
Сорский песок	Твердое вещество	1000	1	3	
Стеклобой	Твердое вещество	350	1	3	

При работе с порошками выделяется пыль, а запылённость оказывает вредное воздействие на организм человека (глазные и кожные заболевания, болезни верхних дыхательных путей и лёгких)

Для предотвращения загрязнения воздуха пылью порошков в лаборатории имеется искусственная вытяжная вентиляция. Так же необходимо использование халатов, масок и резиновых перчаток.

5.3 Характеристика помещения для проведения работ

В характеристику помещения входят такие понятия, как микроклимат и освещённость.

5.3.1. Микроклимат

Микроклимат помещений – это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температуры окружающих поверхностей.

Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям.

Высокая температура воздуха способствует быстрой утомляемости человека, может привести к перегреву организма или тепловому удару. Низкая температура воздуха может вызвать местное или общее охлаждение организма, стать причиной простудного заболевания.

Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию организма человека. Высокая относительная влажность способствует перегреванию организма, при низкой температуре она усиливает теплоотдачу с поверхности кожи, что ведёт к переохлаждению организма. Низкая влажность вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей.

Подвижность воздуха эффективно способствует теплоотдаче организма и положительно проявляется при высоких температурах, но отрицательно при низких.

Работа проводилась в холодный период года, при этом категорию работ следует рассматривать как лёгкую. Метеорологические условия и их сравнение с нормативными значениями приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Метеорологические условия

Условия	Величина	Нормативы	Оценка
Температура воздуха, °С	20-21	20-22	норма
Относительная влажность, %	40	30-60	норма
Скорость движения воздуха, м/с	0,1	0,2	норма

5.3.2. Освещение

Лаборатория представляет собой комнату площадью 24 м². Естественное освещение осуществляется через два боковых окна. Общая площадь окон 6 м². Высота помещения 3,2 м.

Освещённость в этой работе имеет немаловажное значение, так как требуется точное снятие показаний измерительных приборов.

Номинальная освещённость в рабочем помещении зависит от характера выполняемых работ. Данную работу следует отнести к работе средней точности, так как наименьший размер объекта различения 0,5–1 мм, что соответствует 4 разряду зрительной работы по СНиП 23–05–95. В связи с тем, что город Красноярск расположен в 3 поясе светового климата, нормы освещенности при искусственном освещении составляют 200 лк, коэффициент естественного освещения $e_{\text{табл}} = 1,5$, коэффициент светового климата на территории Красноярска $m = 0,9$.

Для оценки качества естественного освещения необходимо расчётное значение коэффициента естественной освещённости e_p сравнить с нормированным, определяемым с учётом характера зрительной работы, системы освещения, района расположения здания на территории России.

Нормированное значение коэффициента естественной освещённости определяется по формуле:

$$e_n = e_{\text{табл}} * m \quad (5.1)$$

$$e_n = 1,5 * 0,9 = 1,35$$

Расчетный коэффициент естественной освещенности при боковом освещении определяется по формуле:

$$e_p = 100 * S_0 * t_0 * r_1 / (S_n * \eta_0 * K_{3.д.} * K_3), \quad (5.2)$$

где S_0 – площадь световых проемов, м²;

S_n – площадь пола помещения, м²;

η_0 – световая характеристика помещения ($\eta_0=9$);

t_0 – общий коэффициент светопропускания ($t_0=0,5$);

r_1 – коэффициент, учитывающий влияние отраженного света при боковом освещении ($r_1=2$);

К.з.д. – коэффициент, учитывающий затемнение окон противоположными зданиями (Кз.д. = 1,4);

K_3 – коэффициент запаса ($K_3 = 1,3$).

$$E_p = 100 * 6 * 0,5 * 2 / (24 * 9 * 1,4 * 1,3) = 1,53$$

Таким образом, расчетный коэффициент естественного освещения больше нормативного, значит, в лаборатории обеспечена необходимая освещенность.

В вечернее время естественного освещения недостаточно и в качестве источника искусственного света, применяются лампы накаливания мощностью 100 Вт.

Фактическая освещенность рассчитывается по формуле:

$$E = F * N * \eta / (S * K), \quad (5.3)$$

где E – искусственная освещенность, лк;

F – мощность одной лампы, Вт;

S – площадь комнаты, м²;

η – коэффициент световой отдачи ($\eta= 1,8$);

K – коэффициент запаса для лабораторного помещения ($K=1,2$);

N – количество ламп накаливания.

$$E = 100 * 6 * 1,8 / (24 * 1,2) = 281,25 \text{ лк}$$

Действительное значение искусственного освещения в лаборатории 810 лк достаточно для выполнения дипломной работы.

Оценка освещенности в лаборатории приведена в таблице 5.4.

Шум, создаваемый оборудованием лаборатории, не превышает 60 дБА. Допустимым является шум величиной 80 дБА (ГОСТ 12.1.003–99).

Для предотвращения загрязнения воздуха пылью порошков, выделяемых при работе по истиранию оксидов, в лаборатории имеется искусственная вытяжная вентиляция.

Количество воздуха, удаляемого местной вентиляцией, рассчитывается по формуле (СниП 2.04–05–97):

$$L_{yx}^M = F * v, \text{ м}^3 \quad (5.4)$$

где F – площадь всасывающего сечения, м^2 ;

v – скорость удаляемого воздуха, $\text{м}^3/\text{с}$;

$$F = 0,25 * 0,3 = 0,075 \text{ м}^2;$$

$$v = 0,1 \text{ м/с};$$

$$L_{yx}^M = 7,5 * 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{с}$$

Таблица 5.4 – Оценка производственной обстановки

Факторы	Величина	Нормативы	Оценка
Микроклимат			
а) температура воздуха, °С	20–21	20–22	норма
б) относительная влажность,	40	30–60	норма
в) скорость движения возду-	0,1	0,2	норма
Освещение			
а) естественное	1,53	1,5	норма
б) искусственное, лк	281,25	200	норма
Уровень шума, дБА	60	85	норма
Загрязнённость			
а) пыль порошков, $\text{мг}/\text{м}^3$	0,1	0,1	норма

5.4 Противопожарная характеристика помещения

Лабораторию, в которой проводилась данная дипломная работа, можно отнести к категории «Г», которая характеризуется как производства, имеющие негоряемые вещества и материалы в горячем, раскалённом или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистой теплоты (СНиП 2.09.02–97). По степени огнестойкости, согласно СНиП 21.01–97 помещение относится к второй степени огнестойкости, так как конструкция здания выполнена из негоряемого материала.

Лабораторию можно отнести к помещениям повышенной опасности, так как имеется токопроводящий железобетонный пол, высокая температура в индукционной печи, автотрансформатор, находящийся под напряжением.

5.5 Противопожарные меры безопасности

Пожарная безопасность предусматривает обеспечение безопасности людей и сохранения материальных ценностей.

Основными системами пожарной безопасности являются системы предотвращения пожара и противопожарной защиты, включая организационно-технические мероприятия.

Технические мероприятия сводятся к умению использовать средства тушения пожара. Применять воду для тушения установок, находящихся под напряжением категорически запрещается во избежание поражения электрическим током через струю воды. По этим же причинам нельзя применять пену. Эффективное тушение пожаров в данном случае достигается применением газовых углекислотных огнетушителей ОУ–2. При быстром испарении углекислоты образуется снегообразная масса, которая, попадая в зону горения, снижает концентрацию кислорода, охлаждает горячее вещество. Огнетушитель ОУ–2 приводится в действие вручную открыванием запорного вентиля путём вращения его против часовой стрелки. Через растроб газ подаётся на очаг пожара.

Также, около лаборатории расположены ящики с песком, который также является средством пожаротушения установок.

5.6 Электробезопасность

Действие электрического тока на организм человека проявляется в сложной многообразной форме и существенно отличается от других производственных травмирующих факторов. Поражения, вызванные электрическим током, разделяются на внешние и внутренние.

К внутренним относятся электрические удары, при которых электроток поражает весь организм и, главным образом – нервную систему, что приводит к судорожному сокращению мышц, вследствие чего пальцы, если пострадавший держит провод в руках, так сильно сжимаются, что он не может самостоятельно отпустить провод из рук. Электроток поражает даже дыхательную систему.

Электрический ток может поражать через металлические предметы, которые человек держит в руках, при прикосновении их к источнику тока или предметам, находящимся под напряжением.

Для предотвращения данного поражения все электрические приборы находятся в изолирующей оболочке. Согласно ПУЭ все металлические части электроприборов заземлены, а сопротивление заземления в электроустановках до 1000 В не должно превышать 4 Ом.

Для безопасности работы в лаборатории предусмотрены следующие мероприятия по защите от поражения электрическим током:

- все установки отключаются общим рубильником, в котором имеются плавкие предохранители на случай короткого замыкания;
- соединительные провода экранируются и изолируются (ГОСТ12.1.030-01);
- на установках наносятся предупреждающие надписи (ГОСТ 12.4.026-01);
- при обнаружении опасности для себя и окружающих, следует немедленно выключить установку и предупредить руководителя работ об опасности.

Проведение работ разрешается только при полной исправности установки.

5.7 Мероприятия по защите от выявленных опасностей

Опасным фактором при выполнении исследования является нагретая поверхность печи. По действующим санитарным нормам температура нагретых поверхностей не должна превышать 45 °С. Наиболее эффективный способ защиты от излучения - экранирование с помощью шамотного кирпича. В результате температура наружных стенок печи не превышает 40 °С, что полностью исключает возможность термического ожога, уменьшает тепловое излучение.

Ещё одним вредным фактором является работа с мелкодисперсными порошками. В целях предупреждения попадания порошков в дыхательные пути мы используем меры индивидуальной защиты: халат, марлевую повязку и резиновые перчатки.

5.8 Охрана окружающей среды

В последнее время общественность очень беспокоит вопрос промышленной экологии, в основе которого лежит оценка степени вреда, наносимого природе индустриализацией. Поэтому необходимо разрабатывать новые или совершенствовать существующие инженерно-технические средства защиты окружающей среды, развешивать безотходные и малоотходные технологические циклы, и производства.

Во всём мире (включая РФ), с каждым годом уделяется все большее значение охране окружающей среды, это обусловлено резким возрастанием количеством вредных выбросов современной промышленности и транспорта, наносящих огромный, в большинстве случаев непоправимый ущерб биосфере.

Окружающая нас среда – характеризуется совокупностью факторов (физических, химических и биологических), способных при определённых условиях оказывать прямое или косвенное воздействие на деятельность и здоровье человека.

Наиболее эффективным мероприятием по защите окружающей среды являются совершенствование существующих и разработка новых технологических процессов, оборудования с целью максимального снижения массы, объёма концентрации загрязнений.

Значимость разработки и осуществления мероприятий по охране окружающей среды обуславливает необходимость учёта различных аспектов этой проблемы в стандартах Единой системы технологической подготовки производства технологии. Совершенствование технологических процессов и оборудования направлены на понижение или сведение к нулю вредных опасных отходов производства.

Необходимость охраны окружающей среды отражена в законодательстве государства. Поэтому совершенствование производства с экологической точки зрения просто необходимо. Активные методы борьбы с загрязнением окружающей среды могут осуществляться по следующим направлениям:

- минимизация отходов производства;
- замена не утилизированных отходов утилизируемыми отходами;
- замена токсичных отходов нетоксичными отходами;
- создание безотходной технологии на базе замкнутых технологических процессов, при которых отходы каждого предыдущего процесса являются сырьём для последующего процесса.

Классификацию выбросов вредных веществ в атмосферу устанавливает ГОСТ 17.2.1.01–76. Согласно этому стандарту выбросы в воздушный бассейн в зависимости от состава вредных веществ (газо- и парообразные, жидкие, твердые, смешанные выбросы) и по массовому выбросу. В условиях производства керамических изделий наибольшее значение с точки зрения загрязнения воздушного бассейна имеют разнообразные пыли – взвешенные в воздухе частицы твёрдых веществ, образующиеся в процессах дробления и истирания, испарения с последующей конденсацией в твёрдые частицы, горения с образованием в воздухе твёрдых частиц – продуктов неполного сгорания топлива.

В организм человека вредные вещества могут поступать через дыхательные пути, пищеварительный тракт и кожный покров. Наибольшую опасность для здоровья человека представляет загрязнение атмосферы т. к. большое количество вредных веществ поступают через органы дыхания. Содержащиеся в воздухе вредные вещества поражают не только органы дыхания, но и органы зрения и обоняния.

Существуют параметры, ограничивающие загрязнение биосферы отходами производства, это предельно допустимые массовые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе или воде водоемов. Под ПДК понимается такая концентрация загрязняющего вещества, которая при ежедневном воздействии на организм человека в течение длительного времени не вызывает каких-либо патологических изменений или заболеваний, обнаруживаемых современными методами исследования. При установлении ПДК ориентируются на токсикологический показатель вредности или рефлекторную реакцию организма.

В настоящее время основным способом охраны воздушного бассейна от загрязнений, является очистка загрязнённого воздуха и отходящих газов, образующихся при технологических процессах и выбрасываемых в атмосферу, от содержащихся в них вредных твёрдых, жидких и газообразных примесей. Применяется во всех случаях, когда использование активных методов пока невозможно или экономически нецелесообразно.

При внедрении результатов данной научно-исследовательской работы в производство, загрязнение окружающей среды происходит в основном за счёт загрязнения воздуха пылью порошков. При производстве данных материалов на предприятии, количество пыли несоизмеримо больше, чем при исследованиях. При этом наибольшую опасность представляет мелкодисперстная пыль, она не оседает в воздухе производственных помещений, находится во взвешенном состоянии и легко проникает в лёгкие человека, при этом может вызывать глазные и кожные заболевания, болезни верхних дыхательных путей и лёгких. В связи с этим, на производстве необходимо устанавливать пылеулавливатели

для очистки воздуха от пыли. Это оборудование должно обеспечивать высокую степень очистки воздуха, по возможности, не занимать больших площадей, быть простым по конструкции, экономичным, не создавать повышенного шума, обеспечивать хорошие санитарные условия. Наиболее приемлемым аппаратом для очистки воздуха на предприятии является «циклон», он обладает высокой степенью очистки ($\eta = 90 - 95 \%$), имеет небольшие габариты, прост в эксплуатации и экономичен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С учётом проведённого патентно-информационного поиска выявлена перспективность использования кварц-полевошпатовых песков, как продуктов обогащения молибденовых руд в качестве комплексного заменителя, как полевого шпата, так и кварцевого компонента в керамической массе.

2. Выявлена эффективность использования комбинированных полевых шпатов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ с целью достижения высоковязкого расплава полевого шпата при достаточно низкой температуре его образования.

3. Осуществлена замена высококачественных каолинов в фарфоровых и фаянсовых массах на огнеупорную глину каолинового состава.

4. Выявлена возможность использования вторичных материальных ресурсов взамен высококачественного полевошпатового сырья в количестве до 50 масс. % с калиевым модулем равным 0,9.

5. Установлены оптимальные технологические параметры получения фарфоровых масс с физико-техническими характеристиками: температура обжига 1125°C , содержание кварц-полевошпатового песка 45 масс. %, продолжительность изотермической выдержки 2ч. Параметры получения фаянсовых масс: температура обжига 1150°C , содержание кварц-полевошпатового песка 50 масс. %, продолжительность изотермической выдержки 2ч.

6. Установлены оптимальные технологические параметры получения фаянсовых масс с физико-техническими характеристиками, соответствующими ГОСТ Р 54395-2011 и ГОСТ 28391-89. Показатели низкотемпературного фаянса: водопоглощение 0,7 %, кажущаяся плотность $2,31 \text{ г/см}^3$ и усадка 8,67 %, что соответствует ГОСТ 28391-89 и ГОСТ 54396-2011. Достигнуты показатели низкотемпературного фарфора: водопоглощение 0,8 %, кажущаяся плотность $2,24 \text{ г/см}^3$ и усадка 7,0 %, что соответствует ГОСТ 15167-93 и ГОСТ 54396-2011.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Борисенко, А.В. Керамические массы для получения электротехнического фарфора с пониженной температурой формирования [Текст] / Борисенко А.В., Федоренко Е.Ю. // Студенческая конференция: Современная химия и химическая технология: теория и практика – НТУ "ХПИ", 2014
2. Боркочев, Б.М. Изучение структуры и свойств фарфора низкотемпературного обжига / Б.М. Боркочев. – Киргизия: 2012. – 3 с.
3. Будников П.П. Обжиг фарфора / П.П. Будников, Х.О. Геворкян. – Москва: Изд. Литература по строительству, 1972.
4. Верещагин В.И. Фарфор низкотемпературного обжига с добавками диоксида и маршалита / В.И.Верещагин, Н.В.Могилевская, Д.В.Горбачев // Стекло и керамика. – 2012. – № 12. – С. 12–16.
5. Выдрик Г.А., Костюков Н.С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. – Москва:Изд. Энергия, 1971. – 328 с.
6. Гусева, Т.В. Производство керамических изделий: информационно технологический справочник по наилучшим доступным технологиям / Т.В. Гусева. – Москва: Бюро НДТ, 2015 – 235 с.
7. Дайнеко Е.Б. Разработка масс низкотемпературного электротехнического фарфора /Е.Б. Дайнеко //Вестник НТУ «ХПИ» – 2014– №52. – С. 19–23.
8. Дайнеко Е.Б. Пирофиллитсодержащие породы Курьяновского и Овручского месторождений (Украина) как сырье для производства плотнospеченной керамики / Е.Б. Дайнеко, А.М. Юминов., А.Г. Токарев// Металлогения древних и современных океанов – 2013. – № 19. – С. 21–25.
9. Ильина, В.П. Облицовочные плитки на основе полевошпатового сырья и кембрийской глины Чекаловского месторождения / В.П. Ильина, Г.П. Озерова, Г.А. Лебедева // Стекло и керамика. – 2005 – № 3. – С. 22–23.
10. Левицкий, И. А. Технологические особенности применения тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь для производства строительной

керамики / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 31. – С. 554–558

11. Левицкий И.А. Структурообразование плотноспёкшейся керамики бытового назначения. / Левицкий И.А., Климош, Ю.А // Стекло и керамика –2005– № 6 – С. 32–36

12. Могилевская, Н.В. Составы и технология фарфора и фаянса низкотемпературного обжига с активными компонентами. автореф. дис. ...канд. тех. наук: 02.01.02 /Могилевская Наталья Владимировна – Томск, 2008. – 31 с.

13. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. Мороз И.И. – М.Строиздат – 1984.

14. Орданьян С.С. Особенности взаимодействия компонентов фарфоровой массы с полевошпатовым расплавом. / Орданьян С.С. Герасимова, О.С. Андреева, Н.А // Огнеупоры и техническая керамика – 2004 – №2 – С.2–7.

15. Пат. 2622964 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/24 (2009.01). Фарфоровая масса. / Щепочкина Ю.А. – №2016136576; заявл. 12.09.2016; опубл. 21.06.2017 Бюл. № 18.

16. Пат. 2136627 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/24 (1995.01). Керамическая масса. / Погребенков В.М., Решетников А.А., Верещагин В.И. – 97122196/03; заявл. 23.12.1997; опубл. 10.09.1999

17. Пат. 2103237 Российская Федерация, МПК С04В33/26 С04В33/34 (2008.01). Фарфоровая масса. / Масленникова Г.Н, Жекишева С.Ж, Конешева Т.И. – № 96119438/03; заявл.: 27.09.1996; опубл. 27.01.1998;

18. Пат. 2618706 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2009.01). Фарфоровая масса. /Щепочкина Ю.А. – № 2016115325; заявл.: 19.04.2016; опубл. : 11.05.2017 Бюл. № 14

19. Пат. 2563852 Российская Федерация, МПК С04В33/16 (2007.01). Фарфоровая масса. /Щепочкина Ю.А. – № 2014139353/03; заявл.: 29.09.2014; опубл. : 20.09.2015 Бюл. № 26

20. Пат. 2563851 Российская Федерация, МПК С04В33/13 (2006.01). Фарфоровая масса. /Щепочкина Ю.А. – № 2014139351/03 ; заявл.: 29.09.2014; опубл. : 20.09.2015 Бюл. № 26

21. Пат. 2350578 Российская Федерация, МПК С04В33/14 (2005.01). Фарфоровая масса. / Зубехин А.П, Голованова С.П, Яценко Н.Д., Деева А.С.– № 2007130666/03 ; заявл. 10.08.2007; опубл. : 27.03.2009 Бюл. № 9

22. Пат. 2415105 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2009.01). Фарфоровая масса. / Зубехин А.П, Голованова С.П, Яценко Н.Д., Деева А.С.– № 2009107817/03; заявл. 04.03.2009; опубл. : 27.03.2011 Бюл. № 9

23. Пат. 2361843 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2008.01). Фарфоровая масса. / Верещагин В.И, Могилевская Н.В.– № 2008115777/03; заявл. 21.04.2008; опубл. : 20.07.2009 Бюл. № 20

24. Пат. 2525414 Российская Федерация, МПК С04В33/132 (2006.01) Керамическая масса. / Жекишева С.Ж, Кудряшов Н.И.– № 2013107113/03; заявл 19.02.2013; опубл10.08.2014; Бюл. №22

25. Пат. 2136627 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2006.01). Фарфоровая масса. / Погребенков В.М., Решетников А.А., Верещагин В.И. – № 97122196/03; заявл. 23.12.1997; опубл. : 10.09.1999

26. Пат. 2631706 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2009.01). Фарфоровая масса. / Щепочкина Ю.А.– № 2016136579; заявл. 12.09.2016; опубл.: 26.09.2017 Бюл. № 27

27. Пат. 2631729 Российская Федерация, МПК С04В33/24 (2007.01). Фарфоровая масса. / Щепочкина Ю.А.– № 2016136577; заявл. 12.09.2016; опубл.: 26.09.2017 Бюл. № 27

28. Позняк А. И. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья / А.И.Позняк, И.А.Левицкий, С.Е.Баранцева // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С.17–22

29. Сафонова, Т.В. Технологические свойства и спекание глиняного сырья Южного Прибайкалья / автореф. дис. ...канд. тех. наук Сафонова Татьяна Валерьевна /– Усолъе-Сибирское, 2012 – 5 с.

30. Седмале, Г.П. Формирование муллита из композиций гидрослюдистая глина- оксид алюминия / Г.П. Седмале, И.Э. Шперберга, У .Я. Седмалис // Стекло и керамика. 2004. – №2. – С. 16–18.

31. Утилизация отходов флотации сульфидных молибденовых руд сорского ГОКа в технологии строительной керамики / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, О.А. Власов, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева // Обогащение руд. – 2014. – №3 (351). С. 48–52.

32. Федоренко, О.Ю. Спекание, фазообразование и свойства низкотемпературной тонкой керамики на основе комплексных плавней грузливецкого месторождения / О.Ю. Федоренко. // Химия, химическая технология и экология - Сборник научных трудов – 2011 – 21 с.

33. Физикохимия наноструктурированных материалов: учеб.-метод. пособие [для лаб., практ. и самостоят. работ студентов программы подгот. 150100.68 «Материаловедение и технологии материалов»] /Сиб. федерал. ун-т ; сост. А. Ф. Шиманский [и др.]. – 2013

34. Физика твердого тела: учеб.-метод. пособие [для самостоят. работы для магистров укрупненной группы 150000 Metallургия, машиностроение и материалобработка]/Сиб. федерал. ун-т; сост.: А.Ф. Шиманский, М.Н. Васильева. – 2012.

35. Шильцина А.Д.//Закономерности формирования структуры и прогнозирование свойств строительной керамики из грубозернистых масс. // Дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11, 05.23.05: Абакан –2004

36. Bernasconi A. / Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. // Bernasconi A., N.Marinoni, A.Pavese, F.Francescon, K.Young/ Ceramics International 40 –2014 – pp.6389–6398

37. Braganca S. R. A view of whitewares mechanical strength and microstructure. // Braganca S. R., C. P. Bergmann/ Ceram. Int., 29–№.7– 2003 – pp.801 – 806.

38. Burzacchini P. Porcelain tile, its history and development, //Ceram. World Rev. 10 (37) –2000– pp.96–103.

39. Dana K. Evolution of microstructure in flyash-containing porcelain body on heating at different temperatures. / Dana K., S. Kumar Das// Bull. Mater. Sci., 27, – № 2–2004– pp.183 – 188.

40. Das S. Kr. Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies// Das S. Kr., K. Dana /Thermochim.Acta, №.406, –2003– pp. 199 – 206.

41. Das Swapan Kr. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions// Das Swapan Kr , Kausik Dana, Nar Singh, Ritwik Sarkar/ Applied Clay Science 29 – 2005 – pp.137 – 143

42. Dong Weixia, J. Zhou, X. Gu, Q. Bao, K. Liu and T. Zhao, Key Eng. Mat., 655–pp. 253-257–2015.

43. Dong Weixia. Preparation of porcelain building tiles using “K₂O–Na₂O”feldspar flux as a modifier agent of low-temperature firing/ Dong Weixia, Qifu Bao, Jian-er Zhou, Tianguai Zhao, Kun Liu and other // Journal of the Ceramic Society of Japan 125 [9] –2017 –pp.690–694

44. Esposito L. The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles// Esposito L., A. Salem, A. Tucci, et al / Ceram Int. 31–2005–pp.233–240

45. Jianer Zhou. Effects of CaO-Li₂O-K₂O-Na₂O Fluxing Agents on the Properties of Porcelain Ceramic Tiles. // Jianer Zhou , Liu Kun, Dong Weixia, Bao Qifu, Zhao Tianguai and Wang Yongqing/ Key Engineering Materials Vol. 655–2015– pp. 258-262.

46. Junior A. D. N. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates / Junior A. D. N., D. Hotza, V. C. Soler and E. S. Vilches /J. Eur.Ceram. Soc., 29 –2009 – pp.1039-1046

47. Junior A. D. N. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress// Junior A. D. N, D. Hotza, V. C. Soler and E. S. Vilches /Mat.Sci. Eng., A, 527– 2010 – pp. 1736– 1743.

48. Junior A. D. N. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle //Junior A. D. N, D. Hotza, V. C. Soler and E. S. Vilches / *Mat.Sci. Eng., A*, 528–2011–pp.3330–3336.
49. Kitouni S. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials. // Kitouni S., A. Harabi. /*Cerâmica* 57 –2011–pp. 453–460
50. Martín-Márquez J. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. // Martín-Márquez J., J. Ma. Rincón , M. Romero /*Ceram. Int.*, 34, – 2008–pp. 1867–1873.
51. Miura M. Evaluation of softening deformation behavior in porcelain bodies during firing. // Miura M., T. Shimadzu, H. Shin, et al / *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 20, №.2 – 1999 –pp. 99 – 111.
52. Motta F.M. Raw materials for porcelainized stoneware tiles ceramic bodies in Brazil// Motta F.M., J.M. Coelho, M.C. Junior, A. Zanardo, L.C. Tanno, / *Tile & Brick International* 18 (6) –2002 –pp. 358–362.
53. Rathossi C. // Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour// Rathossi C., Y. Pontikes / *Journal of the European Ceramic Society* 30 –2010– pp.1841–1851
54. Restrepo J. J. Monitoring of pyroplastic deformation of triaxial porcelain bodies using dilatometric analysis. // Restrepo J. J., D. R. Dinger / *Ceram. Ind. (São Paulo, Brazil)*, 8, № 4–2003 – pp.37 – 48
55. Salem A. Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. // Salem A., S.H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini / *Therm. Acta*, –2010– pp.503–504
56. Sánchez E., Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process, Part I. / *Interceram* 52 (1) –2003 – pp.6–16.
57. Souza G. P., Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System. // Souza G. P. , E. Rambaldi, A. Tucci, et al /*J. Am. Ceram. Soc.* 87– 2004 – pp.1959–1966

58. Suvaci E., The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. // Suvaci E., N. Tamsu / J. Eur. Ceram.Soc.,30, –2010– pp.3071–3077
59. Tucci A. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics// Tucci A., L. Esposito, L. Malmusi and E. Rambaldi// J.Eur.Ceram. Soc., 27 –2007 – pp.1875–1881.
60. Tucci A. Use of sodalime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. // Tucci A, Esposito L, Rastelli E, Palmonari C, Rambaldi E./ J Eur Ceram Soc ;24: –2004 – pp.83–92.
61. Vidyadhar A. Adsorption mechanism of mixed cationic-anionic collectors in feldspar-quartz flotation system// Vidyadhar A., K. Hanumantha Rao / J. Colloid Interface Sci. 306, 2 –2007 – pp.195–204
62. Valanciene V.The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. // Valanciene V., R. Siauciunas , J. Baltusnikaite. /Journal of the European Ceramic Society 30 –2010 – pp.1609–1617
63. Zhou J., K. Liu, W. Dong, Q. Bao, T. Zhao and Y. Wang, Key Eng. Mat., 655,pp.258-262 (2015).

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.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследование и разработка состава и технологических режимов получения низкотемпературного фарфора и фаянса на базе вторичных материальных ресурсов
тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования
код и наименование магистерской программы

Научный руководитель	<u></u> доц., канд. техн. наук подпись, дата должность, ученая степень	<u>Э.М. Никифорова</u> инициалы, фамилия
Выпускник	<u></u> подпись, дата	<u>Л.Ю. Карпюк</u> инициалы, фамилия
Рецензент	<u></u> зав. каф. химии подпись, дата с.н.с., д-р техн. наук должность, ученая степень	<u>Г.В. Ступко</u> инициалы, фамилия

Красноярск 2019