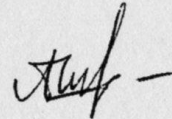


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Чиркіна Марина Анатоліївна



УДК 666.5

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ФАРФОР ГОСПОДАРЧОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
НА ОСНОВІ КВАРЦ-ПОЛЬОВОШПАТОВОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Федоренко Олена Юріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Скородумова Ольга Борисівна,
Українська інженерно-педагогічна академія,
м. Харків,
завідувач кафедри технологій харчової
промисловості

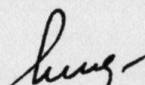
кандидат технічних наук, доцент
Пісчанська Вікторія Вікторівна,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри хімічної технології кераміки і
вогнетривів

Захист відбудеться « 1 » березня 2012 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « 25 » січня 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Покращення якості побутового фарфору при одночасному зменшенні його собівартості за рахунок раціонального використання сировинних та паливних ресурсів є головною умовою підвищення конкурентоздатності вітчизняної продукції.

Наявність доступної високоякісної глинистої сировини дозволяє розглядати фарфорову галузь, як одну з перспективних. Втім для стабільного функціонування вітчизняних підприємств надзвичайно важливим є переорієнтація виробництва на використання місцевих кварц-польовошпатових матеріалів, що дозволить відмовитись від імпорту польових шпатів. Нагальною вимогою підвищення ефективності виробництва є розробка та впровадження енергозберігаючих технологій різних фарфорових виробів, що свідчить про необхідність досліджень, спрямованих на використання резервів енергозаощадження за рахунок прискорення спікання та фазоутворення фарфору. У зв'язку з цим науковий та практичний інтерес представляє поглиблення знань про процеси формування низькотемпературного фарфору при використанні сировинних композицій на основі регіональних джерел кварц-польовошпатової сировини (КПШС) та одержання нових відомостей про ті з них, промислове освоєння яких дозволить скоротити паливно-енергетичні витрати галузі.

З урахуванням вищезазначеного актуальність теми дисертаційної роботи не викликає сумнівів, оскільки вона спрямована на створення енергоефективної технології фарфорових виробів з комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей за умов зниженого енергоспоживання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в рамках завдань фундаментальної держбюджетної НДР МОН України «Встановлення закономірностей структуро- та фазоутворення в нових керамічних матеріалах за умов інтенсифікованої термообробки» (ДР № 0106U001505), а також державне замовлення «Розроблення ресурсозаощаджуючої технології створення керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини» (ДЗ/492-2009), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка композицій мас і полив на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини та опрацювання технологічних параметрів для отримання господарчого фарфору з високими експлуатаційними та естетичними властивостями при зниженій температурі випалу.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити наступні задачі:

- на основі дослідження системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ встановити області, перспективні для одержання низькотемпературного фарфору з комплексом високих естетико-споживчих властивостей;

- на основі теоретичних та експериментальних досліджень визначити склад і технологічні властивості малозалістистих видів вітчизняної КПШС, що обумовлюють придатність для виготовлення низькотемпературного фарфору, та обґрунтувати їх застосування при розробці складів фарфорових мас і нефритованих полив;

- з'ясувати вплив інтенсифікаторів фарфороутворення на фазовий склад та основні властивості низькотемпературного фарфору; розробити композиції мас та нефри-

тованих полив, які дозволяють отримати вироби з високими експлуатаційними та естетичними показниками при температурі до 1200 °С в умовах скороченого циклу термообробки;

- дослідити структурно-механічні властивості фарфорових мас та реотехнологічні властивостей суспензій, отриманих з використанням композицій оптимального складу, та здійснити їх корегування для отримання якісних напівфабрикатів при пластичному та шлікерному способах формування;

- визначити загальні закономірності та особливості структуро- і фазоутворення розроблених матеріалів у взаємозв'язку з їх фізико-хімічними характеристиками;

- розробити практичні рекомендації щодо використання результатів дослідження у виробничих умовах та провести їх дослідно-промислові випробування.

Об'єкт дослідження – процеси формування низькотемпературного фарфору.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності регулювання фазового складу та структури низькотемпературного фарфору з метою оптимізації властивостей виробів; технологічні параметри виготовлення господарчого фарфору при використанні енергоефективних мас та полив.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії і термодинаміки силікатів. Визначення експлуатаційних та естетичних характеристик розроблених фарфорових матеріалів здійснювали згідно діючого стандарту 28390-89; дослідження реологічних властивостей керамічних шлікерів проводили з використанням метода ротаційної віскозиметрії. Для встановлення фазового складу і структури матеріалів застосовували комплекс сучасних фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, гама-спектроскопічний, ІЧ-спектральний, петрографічний, електронно-мікроскопічний та хімічний аналізи). Кількісний фазовий склад розроблених матеріалів визначався за даними РФА з використанням методу внутрішнього стандарту. При реалізації експерименту використовувались методи планування (ПФЕ, симплекс-гратчасте планування) та статистичної обробки результатів за використанням пакета «Statistica». Експериментальні дослідження по визначенню складу та властивостей сировини і синтезованих матеріалів проводили в лабораторії прикладної і фізичної хімії силікатів кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- уточнено будову системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в області існування польових шпатів, обмеженої сполуками $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ та SiO_2 . Виявлено існування 3-х нових елементарних тетраєдрів, для яких встановлені геометро-топологічні характеристики, температури та склад евтектик. Побудовано топологічний граф дослідної частини системи;

- визначено склад і технологічні властивості малозалізистих видів КПШС чотирьох вітчизняних родовищ та встановлені умови отримання з їх використанням матеріалів з максимальним рівнем спікання;

- доведена можливість інтенсифікації рідкофазового спікання фарфорових мас, які містять дослідні КПШМ при використанні комплексного кальцій-магній-вмісного модифікатора розплаву, введення якого в кількості 3 – 6 мас. % забезпечує утворення достатньої кількості рідкої фази із заданим рівнем в'язкості ($\eta = 10^{3,5} \div 10^{3,8}$ Па·с) та поверхневого натягу ($\delta \leq 0,3$ Н/м), що дозволяє досягти при

температурі 1150 °С в умовах прискореної термообробки максимального рівня спікання матеріалу без ознак високотемпературної деформації;

- з'ясовано вплив мінералізуючих добавок (оксидів CoO, CuO, Cr₂O₃, SnO₂) на фазовий склад низькотемпературного фарфору; визначено, що введення до складу маси 0,2 мас. % (понад 100 %) забезпечує інтенсивне утворення мулітової та кордієритової фаз в умовах прискореного випалу при температурі 1150 – 1200 °С; визначено, що для отримання фарфорових виробів з водопоглинанням до 0,2 % та міцністю на згин не менш ніж 50 МПа, кількість мулітової фази має становити не менш 17 – 20 об. % при наявності кордієриту 6 – 8 об. %;

- встановлено закономірності формування структури та фазового складу низькотемпературного фарфору, які полягають у прискореному спіканні за участю модифікованого польвошпатового розплаву та інтенсивному утворенні мулітової і кордієритової фази в присутності мінералізатора SnO₂, наявність якого спричиняє зміну координації іонів алюмінію з переважно тетраедричної на октаедричну.

Практичне значення одержаних результатів. Розробка складів низькотемпературного фарфору на основі вітчизняної малозалізистої кварц-польво-шпатової сировини виключає використання імпорتنих польвошпатових матеріалів і забезпечує зменшення витрат палива за рахунок зниження температури випалу на 150 – 200 °С та скорочення циклу термообробки. Розроблена нефритована полива дозволяє скоротити технологічні витрати палива за рахунок виключення варки фрити, як однієї з найбільш енергоємних технологічних операцій та забезпечує отримання фарфорових виробів господарчого-побутового з комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей.

Запропонована енергозаощадна технологія пройшла апробацію в промислових умовах ТОВ «Баранівський фарфоровий завод» (м. Баранівка Житомирської обл.). Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Науково-технічна новизна розробок підтверджена двома патентами України на корисну модель (№ 46209, № 53074).

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержано здобувачем особисто. Серед них: аналіз літературних та патентних даних щодо сучасного стану виробництва фарфору; участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях “Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості”, (м. Харків, 2008 – 2010 рр.); III Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (м. Київ, 2008 р.); II, III та IV Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Донецьк, 2008 – 2010 рр.); Науково-практичній нараді «Сировинна база для виробництва фарфору, фаянсу, будівельної кераміки та скла. Розвиток

керамічного виробництва» (м. Гурзуф, 2008 р.); XVII Міжнародній науково-технічній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, 2009 р.); I, II та III Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання» (м. Харків, 2009 – 2011 рр.); XII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2009 р.), I і II Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009, 2010 рр.); Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2009, 2011 рр.).

Робота доповідалась та обговорювалась на науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» та міжкафедральних наукових зборах в ДВНЗ "УДХТУ" (м. Дніпропетровськ).

Створена в рамках даної дисертаційної роботи енергозощадна технологія побутового фарфору відзначена першою премією конкурсу на кращу наукову роботу молодих вчених "Зробимо Україну енергозощадною" (м. Київ, Інститут стратегічних оцінок, 2010 р.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 25 наукових працях, серед них 8 статей у фахових наукових виданнях України, 2 патенти України на корисну модель.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 234 сторінки, з них – 30 рисунків по тексту, 17 рисунків на 15 окремих сторінках, 30 таблиць по тексту, 22 таблиці на 21 окремих сторінках; списку використаних літературних джерел з 180 найменувань на 20 сторінках; 5 додатків на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі, об'єкт, предмет та методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення роботи.

Перший розділ присвячено аналізу українського ринку фарфору господарчого призначення та сучасного стану вітчизняного виробництва. Проаналізовано вимоги до сировини, яка використовується в технології господарчо-побутового фарфору та розкрито перспективи використання вітчизняних малозалістистих КПШМ. Простежено зв'язок фазового складу та основних властивостей побутового фарфору. Визначено процеси, що супроводжують одержання фарфорових виробів, та проаналізовано технологічні чинники, які обумовлюють процеси фарфороутворення. Зокрема розглянуто механізми спікання і утворення мулітової фази та проаналізовано вплив мінералізуючих добавок на інтенсифікацію цих процесів.

Таким чином обґрунтовано необхідність розробки перспективних композицій, використання яких дозволить отримати якісні вироби при одночасному зменшенні витрат палива за рахунок зниження температури та скорочення циклу термообробки.

В другому розділі наведена характеристика використаних сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методів досліджень, застосованих в роботі. Визначення складу

та властивостей КПШС 4-х вітчизняних родовищ здійснювали із залученням хімічного, петрографічного, гамма-спектрометричного методів досліджень, а також прогнозованої оцінки флюсуючої здатності КПШМ на основі фізико-хімічних розрахунків в системах породоутворюючих оксидів. Для дослідження процесів формування матеріалів використовували комплекс сучасних фізичних та фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, ІЧ-спектральний, електронно-мікроскопічний аналізи). Пластичну міцність фарфорових мас визначали за допомогою конічного пластометру Ребіндера; структурно-механічні властивості мас досліджували з використанням приладу Д.М. Толстого; визначення реотехнологічних властивостей фарфорових шлікерів здійснювали із залученням ротаційного віскозіметра Brookfield DV-II+Pro та віскозіметра Енглера. Властивості фарфорових виробів визначали згідно діючих стандартів: експлуатаційні та естетичні характеристики (28390-89), хімічна стійкість (4731-81), температурний коефіцієнт лінійного розширення (10978-80). Визначення кольорових характеристик фарфорових виробів проводили за допомогою спектрофотометру Chroma meter CR-410. Кількісне визначення кристалічних фаз здійснювали за методом внутрішнього стандарту. Розробку сировинних композицій мас та полив виконували із залученням методів математичного планування (плану Шеффе, ПФЕ), а також статистичної обробки даних.

У третьому розділі надані результати прогнозованої оцінки флюсуючої здатності КПШС ряду вітчизняних родовищ. Проаналізовані пегматити, продукти їх збагачення та малозалізісті граніти, які дозволили визначити найефективніші плавні для умов низькотемпературного випалу за кількісними та якісними характеристиками розплавів, що утворюються при термообробці порід в межах температур 1100 – 1200 °С (рис. 1).

Встановлено, що максимальну кількість розплаву (більш 90 %) при температурі 1150 °С утворюють пегматит Лозуватського родовища та продукти його збагачення, метаморфізований пегматит Грузливецького родовища, а також граніти кременівський та анадольський. При цьому мінімальними показниками в'язкості характеризуються розплави порід Лозуватського родовища та грузливецький граніт. Розплави усіх дослідних порід характеризуються поверхневим натягом до 0,3 Н/м. Найбільша активність характерна для розплав лозуватського ПШМ, грузливецького пегматиту та граніту Кременівського родовища, що свідчить про їх здатність швидко розчиняти частки глинистих мінералів та кварцу.

Комплексний аналіз характеристик плавкості та властивостей розплавів дозволили встановити, що найактивнішою флюсуючою дією при температурі випалу 1150 °С характеризується продукт збагачення лозуватського пегматиту (ПШМ), який відрізняється низьким вмістом забарвлюючих оксидів, має необхідну кількість розплаву (90 %), достатню в'язкість ($\eta = 10^{3,6}$ Па·с), низький поверхневий натяг ($\delta = 0,27$ Н/м) при відносно високій активності 0,1492 відн. од.

Перспективними матеріалами є також анадольський та кременівський граніти, які здатні утворювати 96 – 98 % розплаву з підвищеною в'язкістю ($\eta = 10^{4,6-4,7}$ Па·с) та поверхневим натягом в межах норми (до 0,3 Н/м). У подальшому ці матеріали були обрані як об'єкт наступних досліджень.

На основі вивчення будови чотирикомпонентної системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, аналізу геометро-топологічних характеристик та евтектичних температур елементарних тетраєдрів даної системи, визначено, що для отримання матеріалу з максимальним рівнем спікання та підвищеною кількістю мулітової фази, проектування складів

мас низькотемпературного фарфору має відбуватись в межах елементарного тетраедра $A_3S_2 - NAS_6 - KAS_6 - S$.

В ході теоретичних досліджень уточнено будову системи $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ у висококремнеземистій області, прилеглої до тетраедру $A_3S_2 - NAS_6 - KAS_6 - S$ (№ 66).

В результаті термодинамічного аналізу між сполуками $Na_2O \cdot 3SiO_2$, $K_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, SiO_2 встановлено, що фази $Na_2O \cdot 3SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ та SiO_2 утворюють «порожній» контур.

В результаті виявлено існування трьох нових елементарних тетраедрів: $NAS_6 - KS_4 - NS_3 - KAS_6$ (№ 67), $NAS_6 - KS_4 - NS_3 - S$ (№ 68), $NAS_6 - KS_4 - KAS_6 - S$ (№ 69), для яких визначені геометро-топологічні характеристики.

На рис. 2 показано варіанти розбиття дослідної області системи, де введено новий зв'язок між фазами $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ і $K_2O \cdot 4SiO_2$.

У відповідності до нових відомостей про склад, форму та взаємне положення елементарних тетраедрів системи $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ був побудований її геометро-топологічний граф в дослідженій області (рис. 3), який відтворює характер зв'язків між тетраедрами системи.

Четвертий розділ присвячено експериментальним дослідженням, спрямованим на дослідження технологічних властивостей флюсуючої сировини, обраної для розробки мас та полив, визначення рецептури сировинних композицій та опрацювання технологічних параметрів виготовлення фарфорових виробів при температурі 1150 – 1200 °С, а також встановлення особливостей формування низькотемпературного фарфору, який задовольняє вимогам діючого стандарту на фарфорові господарчо-побутові вироби.

Дослідженнями радіаційних властивостей обраних КПШС встановлено: дослідні

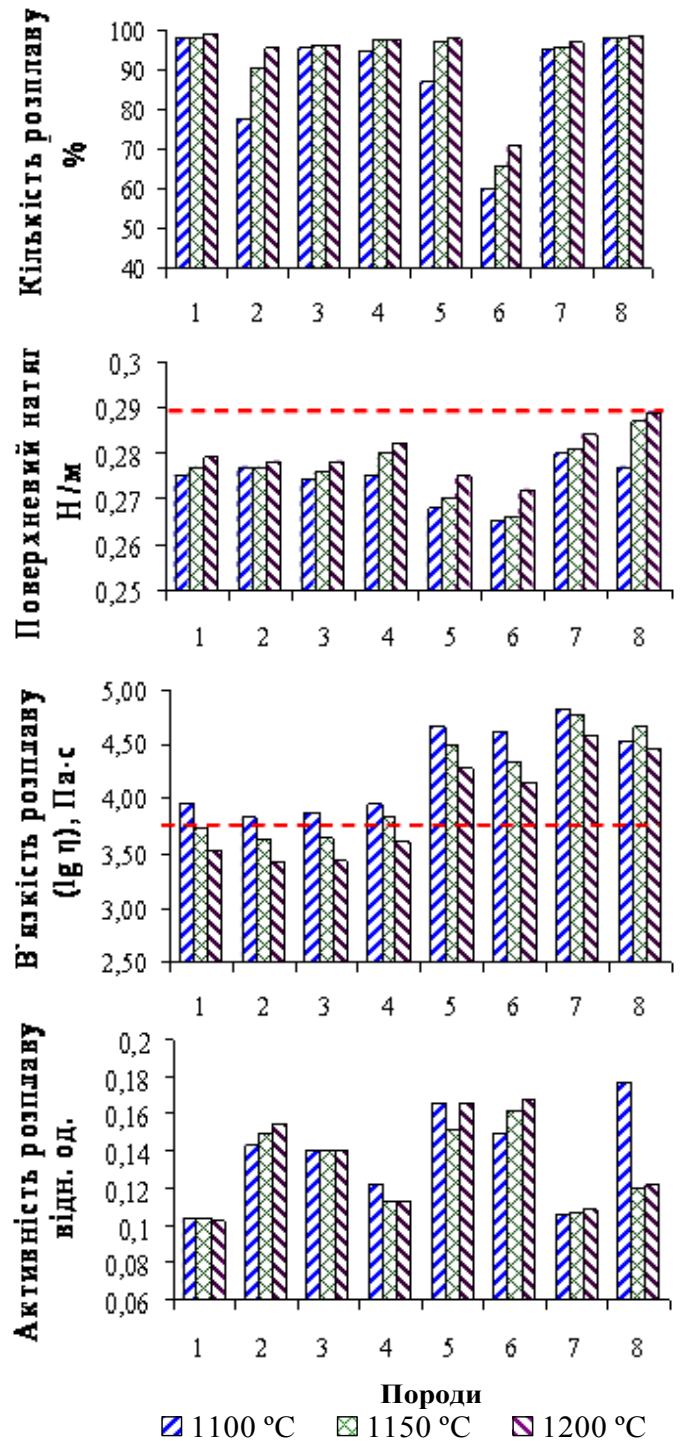


Рис. 1. Характеристика розплавів, які утворюються при термообробці дослідних порід в інтервалі температур 1100 – 1200 °С:

- 1 – лозуватський пегматит, 2 – ПШМ,
- 3 – КПШМ (продукти збагачення лозуватського пегматиту), 4 – граніт грузливецький,
- 5 – метаморфізований пегматит грузливецький,
- 6 – пегматит грузливецький,
- 7 – граніт анадольський, 8 – граніт кременівський

матеріали відносяться до 1 класу радіаційної безпеки, що свідчить про можливість їх використання як сировину при виготовленні фарфорових виробів, оскільки кількість природних радіонуклідів в них не перевищує встановленої норми ($C_{\text{еф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$). Експериментальне вивчення плавкості показало, що усі дослідні КПШМ характеризуються повним утворенням розплаву при температурі 1200°C .

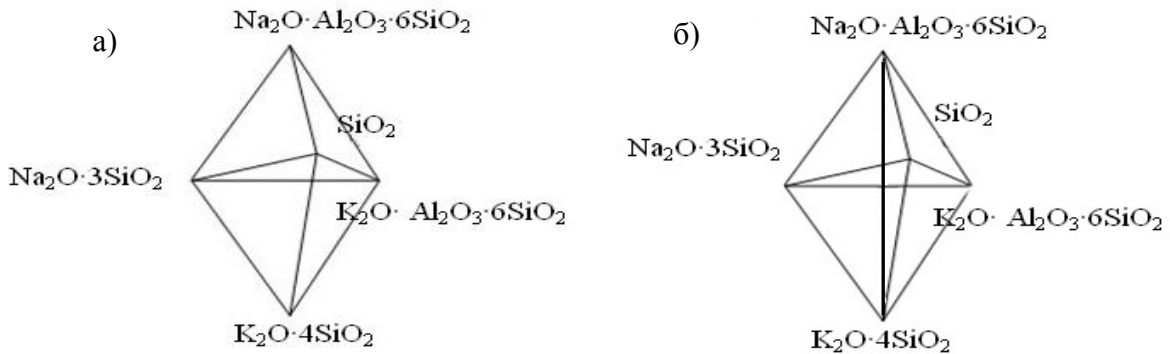


Рис. 2. Розбиття області $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

а) за припущеннями А.С. Бережного; б) за даними власних теоретичних досліджень

Розплав ПШМ Лозуватського родовища характеризуються яскраво білим забарвленням, грузливецькі пегматити та граніт мають світло-бежеве, а анадольський та кременівський граніти – світло-сірий колір.

Встановлення залежностей властивостей низькотемпературного фарфору від складу мас відбувалось із залученням симплекс-гратчастого планування, зокрема планів Шеффе неповного третього порядку. Як глинисті компоненти фарфорових мас використовували глину каолініто-гідрослюдисту (Веско-Екстра) та каолін просянівський у співвідношенні 1 : 1; роль модифікатора розплаву виконував синтетичний сировинний матеріал (ССМ), який є співсадженою сумішшю CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При термічній дисоціації ССМ утворюються оксиди кальцію і магнію у співвідношенні 2 : 1, які прискорюють утворення розплаву та покращують його властивості. Перевагою цього матеріалу є відсутність забарвлюючих оксидів та висока хімічна активність, що підвищує реакційну здатність технологічної суміші в енергоємних процесах силікатування.

Як плавні були використані анадольський граніт та польовошпатовий продукт збагачення лозуватських пегматитів; також вводили технічний глинозем, як джерело надходження оксиду алюмінію, кількість якого була сталою (5 мас. %).

При проектуванні фарфорових мас були обрані наступні межі концентрацій компонентів, мас. %:

- серія 1: глинисті – $50 \div 70$, флюсуючі – $30 \div 50$, модифікуючі – $0 \div 10$;
- серія 2: глинисті – $30 \div 50$, флюсуючі – $40 \div 60$, модифікуючі – $0 \div 10$.

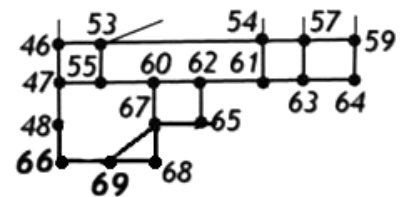


Рис. 3. Фрагмент уточненого графа взаємозв'язку елементарних тетраєдрів досліджуваної області системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Як цільова функція були обрані основні експлуатаційні властивості фарфору: водопоглинання (W , %) та міцність на згин ($\sigma_{зг}$, МПа). В результаті отримані математичні моделі, що адекватно описують залежності «склад – властивість» у обраній області концентрацій компонентів мас.

Графічна інтерпретація отриманих залежностей для мас двох серій представлена у вигляді ізоліній рівних значень властивостей на трикутних діаграмах «склад-властивість» (рис. 4).

В результаті порівняльного аналізу властивостей дослідних зразків, випалених при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, встановлено склади мас низькотемпературного фарфору, які забезпечують максимальний рівень спікання ($W = 0,12 \div 0,15\%$).

Глиниста складова цих мас, кількість якої становить 44 мас. %, представлена глиною Веско-Екстра та просянівським каоліном у співвідношенні 1 : 1.

Флюсуюча складова мас представлена лозуватським ПШМ (29 мас. %) або анадольським гранітом (50 мас. %). Кількість модифікуючої добавки (ССМ) становить від 3 мас. % для гранітовмісних мас до 6 мас. % для мас на основі ПШМ. І хоча отримані матеріали характеризувались високими естетичними властивостями (білизна $70 \div 72\%$, просвічуваність $30 \div 32\%$), їх суттєвим недоліком були невисокі показники міцності ($\sigma_{зг} \leq 35$ МПа).

Результати РФА цих матеріалів дозволили віднести цей факт на рахунок незавершеності процесів мулітоутворення в умовах прискореного низькотемпературного випалу (рис. 5а), що потребувало пошуку шляхів інтенсифікації утворення мулітової фази, як такої, що визначає такі важливі властивості фарфорових виробів як міцність, термостійкість, хімічна стійкість та білизна.

Тому подальші дослідження були спрямовані на пошук мінералізатора, здатного в умовах низькотемпературного прискореного випалу виробів забезпечити інтенсивне утворення муліту у складі продуктів випалу.

В результаті аналізу геометричних і енергетичних характеристик елементів та властивостей речовин, здатних виконувати роль мінералізаторів, для подальших досліджень були обрані оксиди міді, кобальту, хрому та олова, які вводили в кількості 0,2 мас. % (понад 100 % на суху речовину) до маси, склад якої визначено за результатами симплекс-гатчастого планування на попередньому етапі досліджень.

Аналіз властивостей продуктів випалу, які містили різні мінералізатори, показало, що при їх використанні міцність на згин зростає на 40 %, однак введення оксидів

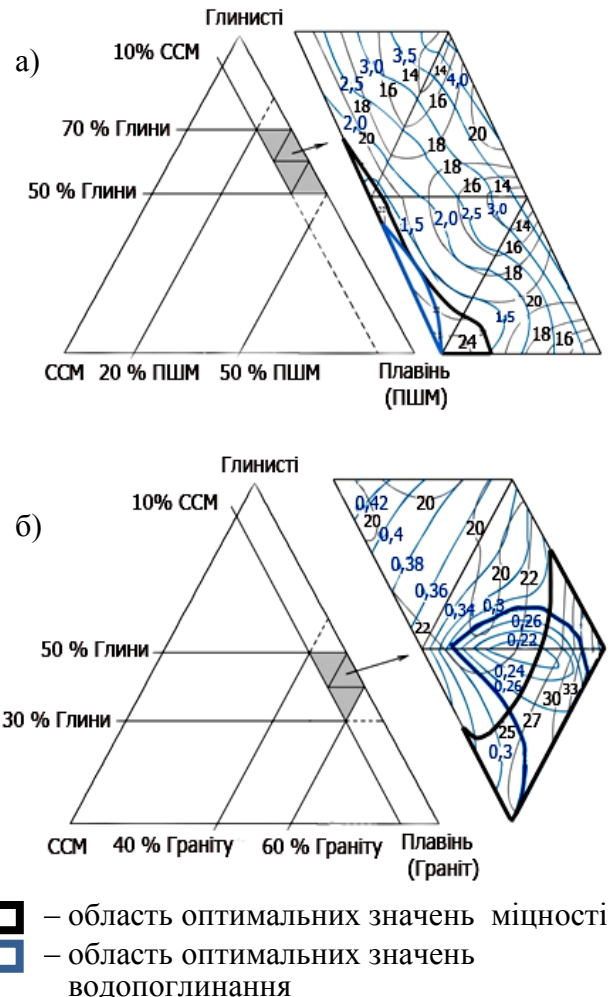


Рис. 4. Залежність «склад-властивість» для зразків серії 1 (а) і серії 2 (б)

кобальту та хрому спричиняє зменшення білизни отриманих матеріалів, тоді як показники білизни маси з SnO_2 збільшуються на 12 %.

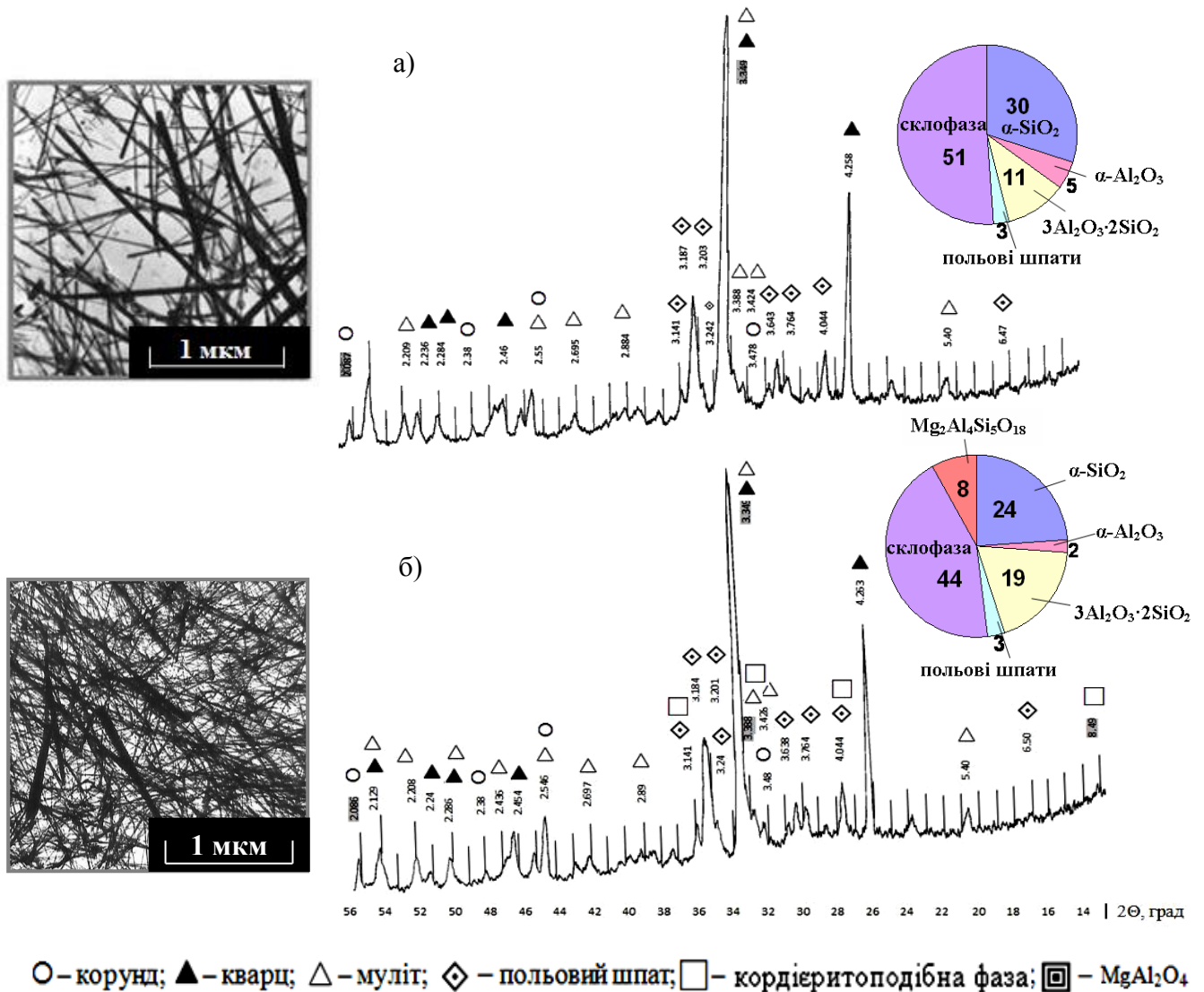


Рис. 5. Структура та фазовий склад зразків низькотемпературного фарфору:
а) без мінералізатора; б) з 0,2 мас. % SnO_2

Визначення фазового складу отриманих матеріалів здійснювали за даними рентгено-фазових досліджень.

Для реалізації кількісного РФА були побудовані градувальні графіки для визначення кількості муліту, кварцу та корунду в продуктах випалу фарфорових мас за методом внутрішнього стандарту.

Дослідження довели, що при використанні як модифікатора 0,2 мас. % SnO_2 кількість муліту зростає до 19 об. %, тоді як кількість залишкового кварцу зменшується до 24 об. % (рис. 5б), що спричиняє підвищення білизни та міцності низькотемпературного фарфору.

При цьому на рентгенограмі виникають рефлекси кордієритової фази, кількість якої за даними петрографічних досліджень становить близько 6 – 8 об. %.

Особливості будови отриманих матеріалів вивчали з використанням інфрачервоної спектроскопії.

На присутність муліту у складі зразків вказує смуга з максимумом при $878 - 915 \text{ см}^{-1}$. Наявність кордієритової фази підтверджується присутністю на ІЧ-спектрі смуги з максимумами 770 см^{-1} та 695 см^{-1} , які належать алюмокисневим кільцям $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ в структурі кордієриту. В подальшому з використанням повнофакторного експерименту встановлені залежності кількості муліту і кварцу від вмісту модифікатора ССМ (z_1) та мінералізатора SnO_2 (z_2) за їх сумісної присутності.

Отримані рівняння регресії, які адекватно описують отримані залежності:

- кількість муліту: $\tilde{y} = 20,353 + (-1,148) \cdot \left(\frac{z_1 - 4,0}{2,0}\right) + (-0,648) \cdot \left(\frac{z_2 - 0,2}{0,1}\right)$

- кількість кварцу: $\tilde{y} = 25,125 + (-0,325) \cdot \left(\frac{z_1 - 4,0}{2,0}\right) + 0,675 \cdot \left(\frac{z_1 - 4,0}{2,0}\right) \cdot \left(\frac{z_2 - 0,2}{0,1}\right)$.

На основі отриманих даних визначена оптимальна кількість модифікуючої та мінералізуючої добавки (понад 100 %): ССМ – 4 мас. %, SnO_2 – 0,2 мас. %, використання яких дозволило отримати низькотемпературний фарфор наступного фазового складу, об. %: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – 19; $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ – 8; SiO_2 – 24; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 2; польові шпати – 3; склофаза – 44, який характеризується комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей: $W = 0,1$ %, $\sigma_{3г} = 53$ МПа, білизна за коефіцієнтом відбиття 72 %, просвічуваність 34 %

Оскільки при виготовленні побутового фарфору широко використовують пластичне формування, були визначені та відкориговані формувальні властивості маси, отриманої з використанням композиції оптимального складу. Для покращення формувальних властивостей фарфорової маси, яка відрізняється співвідношенням пластичної та непластичної складової 40 : 60, використовувалась пластифікуюча добавка «Coral Master®Керам» (СМК). Встановлена оптимальна кількість добавки (1,5 мас. % понад 100 % на суху речовину), яка дозволяє збільшити пластичність та еластичність маси при одночасному зменшенні періоду дійсної релаксації та збільшити міцність висушеного напівфабриката на 18 %.

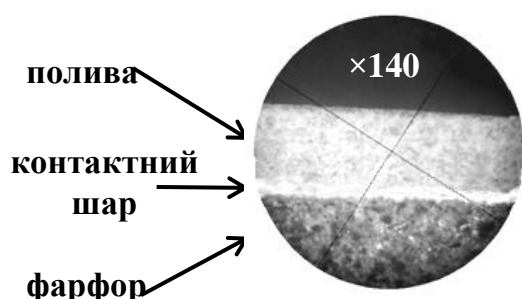
Для використання розроблених сировинних композицій низькотемпературного фарфору при шлікерному литті напівфабрикатів, досліджено реолого-технологічні властивості шлікерів та опрацьовано питання їх корегування з використанням комплексної розріджуючої добавки (КРД). Встановлено оптимальний склад КРД, що забезпечує поліпшення технологічних параметрів шлікерів та їх стабільність (мас. % понад 100 % на суху речовину): кальцинована сода – 0,16, рідке скло – 0,08, карбонат барію – 0,08, поліакрилат натрію – 0,25.

Важливим етапом розробки енергозощадної технології фарфору стала розробка складу знепрозороної нефритованої поливи, що дозволило виключити таку енергоємну технологічну операцію, як варка фрити, яка відбувається при температурі $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Для вирішення задачі вибору оптимального складу багатокомпонентної суміші і вивчення взаємозв'язку „склад – властивість” використовували метод симплекс-гратчастого планування неповного третього порядку.

В результаті статистичної обробки експериментальних даних встановлено область складів нефритованих полив, які забезпечують отримання якісного покриття з

високими показниками блиску та білизни в широкому температурному інтервалі (1150–1300 °C): SiO_2 – 59,48 ÷ 60,50; Al_2O_3 – 9,0 ÷ 10,10; CaO – 5,55 ÷ 6,3; MgO – 0,53 ÷ 0,65; BaO – 6,04 ÷ 6,5; ZnO – 5,37 ÷ 6,09; Na_2O – 1,43 ÷ 1,55; K_2O – 2,92 ÷ 3,20; SnO_2 – 8,58 ÷ 8,80 мас. %.

Нижче наведено властивості поливи оптимального складу.



Властивості нефритованої поливи:

- температура випалу – 1150 ÷ 1250 °C
- термостійкість – 240 °C
- ТКЛР – $5,64 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹
- блиск – 65 %
- білизна – 87 %

На мікрофотознімку поперечного відколу глазуrowаного зразка зафіксовано контактний шар поливи з керамічною основою, який характеризується помітною реакційною каймою. Зона контакту товщиною ~ 12 ÷ 14 мкм є нерівною та щільною, представлена смугою склофази, в якій спостерігається дифузне розчинення скла покриття та основи.

Дослідження процесу формування низькотемпературного фарфору в процесі випалу проводилось із залученням термогравіметричного, електронно-мікроскопічного, петрографічного та кількісного рентгенофазового методів аналізу. Комплексне опрацювання отриманих результатів дозволило визначити наступний механізм фазоутворення (рис. 6).

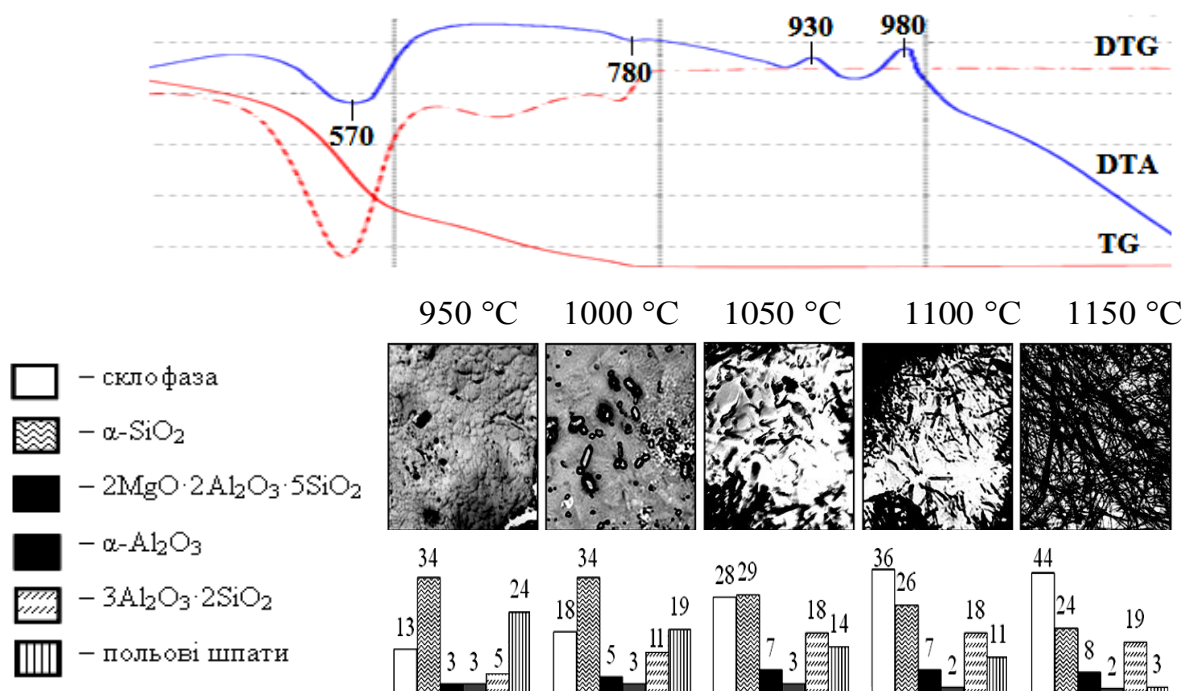


Рис. 6. Схема фазових перетворень, що супроводжують формування низькотемпературного фарфору

Кварц та рештки глинистої складової поступово розчиняються в розплаві, який утворюється при температурі до 900 °С завдяки наявності кальцій-магнієвого модифікатора (ССМ), та збагачують його іонами алюмінію та силіцію.

В інтервалі температур 900 ÷ 1000 °С в присутності модифікованого розплаву та мінералізатора SnO₂ відбувається утворення призматичних кристалів первинного муліту та кордієриту. При підвищенні температури вище 1100 °С зростає кількість розплаву, в якому відбувається перенесення іонів Al³⁺ до центрів кристалізації, що спричиняє збільшення розмірів кристалічних новоутворень. Це призводить до формування вторинного голчастого муліту, кристали якого розміром від 0,02 × 4,0 мкм до 0,3 × 5,0 мкм хаотично переплетені між собою і утворюють плутано-волокнисту структуру, що сприяє отриманню дисперсно-зміцнених матеріалів.

В п'ятому розділі представлені рекомендації щодо практичного використання розробок, представлених в дисертаційній роботі. Наведено дані промислової апробації запропонованої низькотемпературної фарфорової маси та нефритованої знепрозороної поливи в умовах ТОВ «Барановський фарфоровий завод», що продемонстрували позитивні результати використання вітчизняної КПШС для отримання фарфорових виробів господарчо-побутового призначення, які за своїми властивостями відповідають діючому стандарту (28390-89). Рекомендовані технологічні параметри виробництва, які дозволяють отримати конкурентоздатні фарфорові вироби за енергозощадною технологією.

Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленого складу низькотемпературного фарфору становитиме 6 грн. на 1 кг продукції.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку технології низькотемпературного фарфору господарчо-побутового призначення з комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей при використанні вітчизняної кварц-польовошпатової сировини.

За результатами роботи зроблено такі висновки:

1. Уточнено будову системи Na₂O – K₂O – Al₂O₃ – SiO₂, виявлено три нових елементарних тетраедри, визначені їх геометро-топологічні характеристики. Встановлено, що область складів низькотемпературних фарфорових мас розташована в межах евтектичних температур елементарного тетраедра NaS₆ – KAS₆ – A₃S₂ – S та окреслена наступними концентраціями оксидів, мас. %: SiO₂ – 65 ÷ 80; Al₂O₃ – 10 ÷ 45; K₂O – 1 ÷ 20; Na₂O – 1 ÷ 15.

2. Досліджено склад і технологічні властивості гранітів двох родовищ Приазовського кристалічного масиву, а також пегматитів Грузливецького і Лозуватського родовищ та продуктів їх збагачення. На основі аналізу теоретичних та експериментальних даних обґрунтовано вибір флюсуючої складової мас низькотемпературного фарфору.

3. Досліджено вплив інтенсифікаторів фарфороутворення на фазовий склад та властивості низькотемпературного фарфору. Обґрунтована технологічна доцільність використання кальцій-магнійвмісного синтетичного сировинного матеріалу (ССМ) як модифікатора розплаву, введення якого до складу маси прискорює утворення рідкої фази, що забезпечує максимальний рівень спікання матеріалу та формування криста-

лічних новоутворень муліту при зниженій температурі випалу (1150 °С). Визначена ефективність використання як мінералізатора SnO₂, введення якого інтенсифікує формування кристалічних новоутворень: збільшує кількість мулітової та викликає появу кордієритової фази, внаслідок чого збільшується міцність, термостійкість і білизна низькотемпературного фарфору. Встановлено оптимальну кількість модифікуючої та мінералізуючої добавок (4 мас. % ССМ та 0,2 мас. % SnO₂).

4. Розроблено склади низькотемпературних фарфорових мас та визначено їх фізико-механічні властивості. Отримано рівняння регресії, що адекватно відтворюють характер залежностей основних експлуатаційних властивостей виробів та вмісту основних кристалічних фаз, що їх обумовлюють, від складу сировинної композиції. Встановлено оптимальні співвідношення компонентів мас, що дозволяють отримати вироби низькотемпературного фарфору з високими експлуатаційними властивостями (водопоглинання 0,1 ÷ 0,3 %, міцність на згин 50 ÷ 55 МПа) та естетичними характеристиками (білизна за коефіцієнтом відбиття 70 ÷ 75 %, просвічуваність 31 ÷ 34 %) при температурі випалу 1150 °С.

5. Розроблено нефритовану знепрозору поливу, перевагою якої здатність до утворення якісного покриття з комплексом високих естетико-споживчих властивостей в широкому температурному інтервалі (1150 – 1300 °С). Підвищені показники білизни (87 %) і термостійкості (240 °С) запропонованої безцирконової поливи забезпечуються за рахунок кристалізації в покритті каситериту.

6. Опрацьовано технологічні параметри виготовлення виробів з використанням запропонованих мас та полив та надано рекомендації щодо подальшого використання розробленої технології. Дослідженнями деформаційних характеристик фарфорових мас оптимальних складів встановлено вид та кількість пластифікуючої добавки (СМК 1,5 % понад 100 мас. % на суху речовину), використання якої забезпечує отримання бездефектних напівфабрикатів методом пластичного формування. Для реалізації в технології низькотемпературного фарфору шлікерного лиття напівфабрикатів розроблено комплексну розріджуючу добавку (КРД), яка поліпшує реолого-технологічні властивості шлікерів та забезпечує їх стабільність при одночасному зниженні вологості до 30 %. Встановлена оптимальна концентрація КРД (0,57 мас. % понад 100 мас. % на суху речовину), до складу якої входить, мас. %: кальцинована сода – 28, рідке скло – 14, карбонат барію – 14, поліакрилат натрію – 44.

7. Розкрито особливості формування структури та фазового складу низькотемпературного фарфору, які полягають у інтенсивному спіканні матеріалу за участі модифікованого розплаву та самоармуванні скломатриці (в присутності мінералізатора SnO₂) кристалічними новоутвореннями муліту та кордієриту, що забезпечує підвищення показників міцності, термостійкості і білизни фарфорових виробів.

Встановлено, що зростання міцності та білизни низькотемпературного фарфору відбувається за рахунок дисперсного зміцнення склофази кристалічними новоутвореннями муліту (до 18 ÷ 19 об. %) розмірами від 0,02 × 4,0 мкм до 0,3 × 5,0 мкм, які утворюють плутано-волокну структуру; в свою чергу наявність кордієритової фази (6 ÷ 8 об. %) сприяє підвищенню термостійкості виробів.

8. Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію в промислових умовах ТОВ «Барановський фарфоровий завод» та впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», де використовуються

при викладанні дисциплін: «Хімічна технологія тонкої кераміки», «Ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ» та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Чиркіна М.А. Використання гранітних пегматитів в технології низькотемпературних фарфороподібних виробів / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля. // Збірник наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравела, 2008. – № 108. – С. 190 – 193.

Здобувачем проведені дослідження властивостей низькотемпературних фарфорових виробів.

2. Чиркіна М.А. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – Київ: Товариство «Знання» України, 2009. – Вип. 31. – С. 48 – 52.

Здобувачем розраховані властивості розплавів кварц-польовошпатових матеріалів.

3. Чиркіна М.А. Використання регіональних джерел сировини в технології низькотемпературного фарфору / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.Б. Дайнеко // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2009. – № 24. – С. 13 – 21.

Здобувачем проведена оцінка флюсувальної здатності кварц-польовошпатової сировини Лозуватського родовища.

4. Чиркіна М.А. Енергозощаджуюча технологія господарчо-побутового фарфору з використанням вогнетривких глинистих матеріалів / М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 181 – 187.

Здобувачем встановлена можливість використання порід Грузливецького родовища для одержання фарфору господарчо-побутового призначення.

5. Чиркіна М.А. Микроструктура и свойства низькотемпературного фарфора / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, Э.Л. Карякина, С.А. Зозуля // Стекло и керамика. – Москва, 2009. – № 11. – С. 26 – 29.

Здобувачем досліджено експлуатаційні та естетичні властивості низькотемпературного фарфору.

6. Чиркіна М.А. Вивчення властивостей гранітів та пегматитів Приазов'я з метою використання в технології склокерамічних виробів / М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, К.М. Фірсов, М.А. Чиркіна, Л.О. Міхеєнко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2010. – № 1/6. – С. 60 – 64.

Здобувачем проаналізовані властивості гранітів Приазов'я з метою використання їх в енергозощаджуючій технології низькотемпературного фарфору.

7. Чиркіна М.А. Білизна низькотемпературного фарфору: методи оцінювання та визначні чинники / М.А. Чиркіна // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 66. – С. 129 – 134.

Здобувачем досліджено чинники, що впливають на білизну низькотемпературного фарфору та проаналізовано залежності показників білизни від складу мас.

8. Чиркіна М.А. Оптимізація технологічних параметрів отримання низькотемпературного фарфору / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.О. Мареха // Збірка праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравела, 2010. – № 110. – С. 86 – 92.

Здобувачем реалізовано та оброблено експеримент по визначенню оптимального складу низькотемпературного фарфору та досліджено властивостей мас для пластичного формування.

9. Пат. 46209 Україна, МПК⁹ С04 В 33/00. Керамічна маса для отримання низькотемпературного фарфору / Рищенко М.І., Федоренко О.Ю., Чиркіна М.А., Фірсів К.М., Зозуля С.А.; заявник та власник патенту НТУ "ХП". – № u 200906740; заявл. 26.06.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23. – 4 с.

Здобувачем визначено співвідношення компонентів фарфорової маси.

10. Пат. 53074 Україна, МПК С 04 В 41/86. Нефритована полива для фарфору / Лісачук Г.В., Білостоцька Л.О., Трусова Ю.Д., Павлова Л.В., Чиркіна М.А.; заявник та власник патенту НТУ "ХП". – № u 201002612; заявл. 09.03.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18. – 4 с.

Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів нефритованої поливи.

11. Чиркіна М.А. Исследование кварц-полевошпатового сырья Волноваского комплекса с целью использования в технологии фарфоро-фаянсовых изделий / М.А. Чиркіна, Е.Б. Дайнеко, Е.Ю. Федоренко // Хімічні проблеми сьогодення: всеукр. наук. конф., 18-20 березня 2008 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 112.

Здобувачем проведені дослідження складів і властивостей гранітних пегматитів Волноваського комплексу.

12. Чиркіна М.А. Изучение возможности применения глин Центрального Донского месторождения в технологии белых каменно-керамических изделий / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, Л.П. Щукина // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. научн-техн. конф., 23-24 апреля 2008 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2008. – С. 40 – 42.

Здобувачем досліджені довипалювальні властивості глин Донського родовища.

13. Чиркіна М.А. Відходи збагачення апатит-ільменітових руд – перспективна сировина для отримання вітрифікованих керамічних матеріалів / К.М. Фірсів, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля // Міжнар. наук. конф., 23-25 квітня 2008 р.: тези доп. – Київ: НТУУ "КПІ", 2008. – С. 191.

Здобувачем проведені фізико-хімічні розрахунки на основі діаграм стану систем породоутворюючих оксидів.

14. Чиркіна М.А. Кварц-польовошпатові матеріали Грузливецького родовища як сировина для фарфорових та тонкокам'яних виробів / М.А. Чиркіна, О.Ю. Федоренко, І.О. Альферович, О.В. Шуть // Хімічні проблеми сьогодення: всеукр. наук. конф., 17-19 березня 2009 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУ, 2009. – С. 149.

Здобувачем здійснено порівняльний аналіз флюсуючої здатності кварц-польовошпатових матеріалів даного прояву.

15. Чиркіна М.А. Фізико-хімічні аспекти отримання низькотемпературного господарчого фарфору / К.Б. Дайнеко, О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна // Хімічні каразінські читання – 2009: всеукр. наук. конф., 21-22 квітня 2009 р.: тези доп. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2009. – С. 18 – 19.

Здобувачем проведено фізико-хімічні розрахунки в окремих підсистемах чотири-компонентної системи $K_2O - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

16. Чиркіна М.А. Отримання низькотемпературного фарфору з використанням пегматитової сировини Лозуватського родовища / М.А. Чиркіна, О.Ю. Федоренко, С.А. Зозуля // Хімія і сучасні технології: міжнар. наук-техн. конф., 22-24 квітня 2009 р.: тези доп. – Днепропетрівськ: ДВНЗ "УДХТУ", 2009. – С. 227.

Здобувачем досліджено властивості виробів низькотемпературного фарфору.

17. Чиркіна М.А. Энергозаощаджуюча технологія господарчо-побутового фарфору / М.А. Чиркіна, О.Ю. Федоренко, С.А. Зозуля // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2009 г.: тезисы докл. – Харків: Каравелла, 2009. – С. 63 – 65.

Здобувачем здійснено порівняльний аналіз властивостей виробів з різними видами флюсуєючої складової фарфорових мас.

18. Чиркіна М.А. Дослідження флюсуєючої здатності пегматитів Лозуватського родовища та продуктів їх збагачення / Е.Б. Дайнеко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов, О.Ю. Федоренко // Львівські хімічні читання – 2009: всеукр. наук. конф., 1-4 червня 2009 р.: тези докл. – Львів: Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, 2009. – С. У72.

Здобувачем визначено та проаналізовано властивості розплавів лозуватських пегматитів та продуктів їх збагачення.

19. Чиркина М.А. Украинские кварц-полевошпатовые материалы как альтернатива импортным полевым шпатам в технологии плотносеченной керамики / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркина, К.Н. Фирсов, Е.Б. Дайнеко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: междунар. науч.-техн. конф., 25-27 ноября 2009 г.: тезисы докл. – Минск: БГТУ, 2009. – Ч. 1. – С. 270 – 274.

Здобувачем досліджено властивості фарфорових виробів, до складу яких входять кварц-польовошпатові матеріали ряду вітчизняних родовищ.

20. Чиркіна М.А. Оптимізація складів мас для виробництва низькотемпературного фарфору / М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля, О.Ю. Федоренко // Хімічні проблеми сьогодення: всеукр. наук. конф., 16-18 березня 2010 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУ, 2010. – С. 209.

Здобувачем представлено результати експерименту по визначенню оптимального складу мас низькотемпературного фарфору.

21. Чиркіна М.А. Реалізація принципів фізико-хімічного аналізу при розробці складів низькотемпературного фарфору / М.А. Чиркіна // Хімічні каразінські читання – 2010: всеукр. наук. конф., 19-22 квітня 2010 р.: тези доп. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. – С. 49 – 50.

Здобувачем проведено розрахунок фазового складу продуктів термообробки, а також визначено область проектування складів фарфорових мас.

22. Чиркіна М.А. Технологічні параметри синтезу низькотемпературного фарфору та їх оптимізація / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.О. Мареха // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: междунар. науч.-техн. конф., 20-23 сентября 2010 г.: тезисы докл. – Харків: Каравелла, 2010. – С. 27 – 29.

Здобувачем досліджено вплив бентоніту на структурно-механічні типи фарфорових мас та естетико-споживчі властивості низькотемпературного фарфору.

23. Чиркіна М.А. Дослідження та оптимізація формувальних властивостей фарфорових мас / М.А. Чиркіна, С.О. Мареха, О.Ю. Федоренко, Т.М. Шкурпела // Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів: міжнар. наук. конф., 23-24 березня 2011 р.: тези доп. – Харків: НТУ "ХПІ", 2011. – С. 20 – 21.

Здобувачем досліджено деформаційні характеристики та формувальна здатність фарфорових мас.

24. Чиркіна М.А. Регулювання реотехнологічних властивостей фарфорових шлікерів з використанням комплексної органо-мінеральної добавки / М.А. Чиркіна, О.Ю. Федоренко, Ю.Є. Синюкова // Хімічні каразінські читання – 2011: всеукр. наук.-конф., 18-21 квітня 2011 р.: тези доп. – Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2011. – С. 195 – 196.

Здобувачем досліджено реотехнологічні властивості фарфорових шлікерів із залученням ротаційної віскозиметрії.

25. Чиркіна М.А. Пластичне формування низькотемпературного фарфору / М.А. Чиркіна, О.Ю. Федоренко, К.П. Вернигора // Хімія і сучасні технології: міжнар. наук.-техн. конф., 22-24 квітня 2011 р.: тези доп. – Днепропетрівськ: ДВНЗ "УДХТУ", 2011. – С. 342.

Здобувачем досліджено вплив пластифікуючої добавки на формувальні властивості мас та експлуатаційні властивості готових виробів.

АНОТАЦІЇ

Чиркіна М.А. Низькотемпературний фарфор господарчого призначення на основі кварц-польовошпатової сировини України. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2012 р.

Дисертацію присвячено розробці теоретичних та технологічних основ енергозощадної технології господарчо-побутового фарфору на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини.

На основі комплексного аналізу досліджень складу та технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів ряду родовищ різних регіонів України обґрунтовано вибір флюсуючої сировини для виробництва низькотемпературного фарфору. Уточнено будову системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та встановлена область для проектування складів фарфорових мас з температурою випалу $1150\text{ }^\circ\text{C}$, яка розташована в межах елементарного тетраедра $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{NAS}_6 - \text{KAS}_6 - \text{S}$, обмежених вмістом SiO_2 $65 \div 80$ мас. %.

Встановлено, що для отримання низькотемпературного фарфору та покращення його експлуатаційних властивостей необхідним є одночасне введення модифікуючої та мінералізуючої добавок, перша з яких сприяє прискоренню утворення розплаву, а друга інтенсифікує утворення мулітової та кордієритової фаз в умовах низькотемпературного випалу фарфору. Отримано математичні моделі залежностей основних властивостей низькотемпературного фарфору від складу мас та кількості модифікатора (кальцій-магнійвмісного синтетичного матеріалу) та мінералізатора (SnO_2). Розроблено склади низькотемпературних фарфорових мас і нефритованої поливи з широким температурним інтервалом розливу $1150 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ та опрацьовано технологічні пара-

метри, які забезпечують отримання виробів комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей фарфорових виробів.

Ключові слова: мінеральна сировина, кварц-полевошпатові матеріали, низькотемпературний фарфор, тонка кераміка, спікання, фазоутворення, модифікування сировинних композицій.

Чиркина М.А. Низкотемпературный фарфор хозяйственного назначения на основе кварц-полевошпатового сырья Украины. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2012 г.

Диссертация посвящена разработке низкотемпературных фарфоровых масс и глазурей на основе отечественного кварц-полевошпатового сырья и установлению технологических параметров получения хозяйственного фарфора с высокими эксплуатационными и эстетическими свойствами при сниженной температуре обжига.

На основании теоретических и экспериментальных исследований флюсующей способности пегматитов Грузливецкого и Лозоватского месторождений и продуктов их обогащения, а также маложелезистых гранитов Приазовского кристаллического массива обоснован выбор анадольского гранита и продукта обогащения пегматита Лозоватского месторождения в качестве плавня для производства низкотемпературного фарфора.

На основе термодинамических расчетов уточнено строение высококремнеземистой области системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, выявлено три новых элементарных тетраэдра, для которых определены геометро-топологические характеристики, температуры и составы эвтектик. Установлена область для проектирования составов фарфоровых масс с температурой обжига $1150\text{ }^\circ\text{C}$, ограниченная следующими концентрациями оксидов, мас. %: $\text{SiO}_2 - 65 \div 80$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \div 45$; $\text{K}_2\text{O} - 1 \div 20$; $\text{Na}_2\text{O} - 1 \div 15$.

Доказана возможность достижения максимального уровня спекания фарфоровых масс при сниженной температуре обжига ($1150\text{ }^\circ\text{C}$) за счет введения 4 мас. % комплексного Са-Мг модификатора, обеспечивающего ускоренное образование расплава, снижение его вязкости и поверхностного натяжения.

Установлен вид и количество минерализатора, введение которого позволяет получить фарфор с высокими механическими свойствами. Показано, что введение 0,2 мас. % SnO_2 интенсифицирует образование муллита (до 20 об. %) и вызывает появление кордиеритоподобной фазы ($6 \div 8$ об. %), что обеспечивает самоармирование стекломатрицы кристаллическими новообразованиями и способствует увеличению показателей прочности, термостойкости и белизны фарфоровых изделий.

Получены уравнения регрессии, которые адекватно описывают зависимости основных эксплуатационных свойств фарфора, а также содержания в нем кристаллических фаз муллита и кварца от состава сырьевой композиции. Определены составы масс, позволяющие получить изделия с высокими эксплуатационными (водопоглощение $0,1 \div 0,3\text{ }%$, прочность на изгиб $50 \div 55\text{ МПа}$) и эстетическими характеристиками (белизна по коэффициенту отражения $70 \div 75\text{ }%$, просвечиваемость ($31 \div 34\text{ }%$) при температуре обжига $1150\text{ }^\circ\text{C}$).

С использованием метода внутреннего стандарта при реализации рентгенофазового анализа определен фазовый состав полученного низкотемпературного фарфора, об. %: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – 19; $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ – 8; SiO_2 – 24; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 2; полевые шпаты – 3; стеклофаза – 44. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено наличие множества хаотически переплетенных кристаллов тонкодисперсного муллита (от $0,02 \div 4,0$ мкм до $0,3 \div 5,0$ мкм), образующих путанно-волокнустую структуру, что способствует дисперсному упрочнению материала.

Разработанные оптимальные составы сырьевых композиций адаптированы к способам формования хозяйственно-бытового фарфора. Определены структурно-механические характеристики пластичной массы, установлены вид и количество корректирующих добавок, обеспечивающих улучшение формовочных свойств массы. Исследованы реологотехнологические свойства шликеров и определен состав комплексной разжижающей добавки, оптимизирующей и стабилизирующей свойства шликера при одновременном снижении его влажности до 30 %.

Разработана нефритованная заглашенная глазурь, обеспечивающая получение покрытия с комплексом высоких эксплуатационных и эстетических характеристик в широком интервале температур ($1150 \div 1300$ °С), что позволяет исключить энергоемкую технологическую операцию варки фритты на этапе приготовления глазури.

Проведенная в условиях ООО «Барановский фарфоровый завод» промышленная апробация разработанной энергосберегающей технологии хозяйственно-бытового фарфора подтвердила свою эффективность. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанного состава фарфоровой массы и глазури составит 6 грн. на 1 кг продукции.

Ключевые слова: минеральное сырье, кварц-полевошпатовые материалы, низкотемпературный фарфор, тонкая керамика, спекание, фазообразование, модифицирование сырьевых композиций.

Chirkina M.A. Low-temperature porcelain for household purposes based on quartz-feldspar raw materials of Ukraine. – Typescript.

A thesis for academic degree of the Candidate of Technical Sciences in Speciality 05.17.11 – Technology of Refractory Non-Metallic Materials. – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2011.

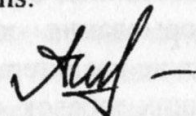
The thesis is dedicated to developing theoretical and technological bases of energy-saving technique for producing household purposes porcelain based on domestic quartz-feldspar raw materials.

Based on the comprehensive analysis of composition and technological properties of quartz-feldspar materials, mined at a series of deposits in various regions of Ukraine, the choice of fluxing raw materials for producing low-temperature porcelain has been substantiated. The structure of the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system has been refined as well as the region for designing compositions of porcelain masses with the firing temperature of $1,150$ °С that is located within the elementary tetrahedron $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{NAS}_6 - \text{KAS}_6 - \text{S}$ and limited by $65 \div 80$ vol. % of SiO_2 has been set.

It has been determined that for producing low-temperature porcelain and improving its performance properties the simultaneous introduction of modifying and mineralizing additives is needed, the first of which helps to accelerate formation of the melt and the latter intensifies formation of mulite and cordierite phases in low-temperature firing of the porcelain.

The mathematical models for the dependence of basic properties of low-temperature porcelain on its composition and modifier amount (calcium and magnesium containing synthetic material) as well as mineralization agent (SnO_2) has been obtained. The low-temperature porcelain compositions as well as nephritic glaze with a wide temperature range of 1150 – 1300 °C has been developed, also technological options, that provide manufacturing the set of porcelain articles with high operating and aesthetic properties, has been found.

Keywords: minerals, quartz-feldspar materials, low-temperature porcelain, fine ceramics, baking, phase formation of modified raw materials compositions.



Відповідальний за випуск
канд. техн. наук, доц. кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”
Пітак О.Я.

Підписано до друку 20 січня 2012 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 030215

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
