

**МИНЕСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 666.55:55.055

**Косимов Баркамол Икромжонович**

**РАЗРАБОТКА САНИТАРНО- ФАЯНСОВЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ  
МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

Специальность: М522902 " Химическая технология керамики и огнеупоров"

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель

**д.т.н., проф. Арипова М. Х.**

Диссертация рассмотрена на заседании  
кафедры "Технология силикатных  
материалов" и рекомендовано к защите  
" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2012 г.

Заведующий кафедрой

**д.т.н., проф. Арипова М. Х.**

Допущено к защите

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2012.

Зав. отделом магистратуры

ТАШКЕНТ-2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>Глава I . СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ САНИТАРНО- ФАЯНСОВЫХ ИЗДЕЛИЙ</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	
<b>2.1 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА</b> .....	<b>23</b>
<b>Глава III. РАЗРАБОТКА СОСТАВА МАССЫ И ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНОГО ФАЯНСА</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1. Выбор сырьевых компонентов фаянсовой массы</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2. Разработка составов масс для санитарного фаянса</b> .....	<b>42</b>
<b>3.3. Разработка глазури для санитарного фаянса</b> .....	<b>52</b>
<b>Глава IV. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ САНИТАРНОГО ФАЯНСА</b>	<b>55</b>
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	<b>59</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>60</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	<b>65</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Внастоящее время всё большее внимание в Узбекистане уделяется реформированию различных видов производств и экономики в целом.

19 января 2012 г. состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2011 году и важнейшим приоритетам устойчивого развития экономики в 2012 году, на котором с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов [1].

В выступлении И.А. Каримова было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «Узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны. По итогам 2011 года прирост валового внутреннего продукта Узбекистана составил 8,3 процента, объемов производства промышленной продукции — 6,3 процента, сельского хозяйства — 6,6 процента, платных услуг населению — 16,1 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 15,4 процента, значительный размер положительного сальдо внешнеторгового баланса и рост золотовалютных резервов страны.

Особо подчеркивалось, что эффективность реформ и принимаемых в Республике антикризисных мер высоко оцениваются международными финансовыми и экономическими институтами - Международным валютным

фондом, Всемирным банком и Азиатским банком развития. В заявлении миссии Международного валютного фонда (ноябрь 2011 г.), отмечено, что Узбекистан добился динамичного роста, дан позитивный прогноз о сохранении высоких темпов экономического роста в среднесрочной перспективе.

**Актуальность работы.** В годы независимости и становлением рыночных отношений в нашей Республике произошли коренные изменения во всех отраслях промышленности, в том числе в силикатной, в частности в фарфоро- фаянсовой промышленности. В настоящее время интенсивно ведутся промышленное и гражданское строительство, возводятся административные и жилые здания, а это в свою очередь требует большого количества качественных санитарно-фаянсовых изделий.

В настоящее время к великому сожалению санитарно-фаянсовые изделия завозятся из-за границы, а это в свою очередь отрицательно влияет на экономику нашей страны.

К числу таких материалов можно отнести санитарно-фаянсовые изделия на основе местных сырьевых материалов. Для создания новых составов санитарного фаянса у нас в Республике имеются все нужные сырьевые материалы.

В связи с этим проблема разработки конкурентоспособных санитарно-фаянсовых материалов и технологий производства изделий на основе местных сырьевых материалов является **актуальной** на сегодняшний день для Республики Узбекистан.

**Цель и задачи исследования** – разработка составов для получения санитарно-фаянсовых изделий на основе местного сырья, изучение структуры и свойств полученных материалов.

**Практическая значимость.** Разработаны качественные санитарно-фаянсовые материалы с высокими физико-техническими свойствами.

### **Научная новизна.**

- На основе полевого шпата месторождения Лолабулак, кварцевого песка Кермина и ангренового вторичного каолина разработаны состав и технология получения санитарно-фаянсовых изделий.
- Определена зависимость физико-технических свойств санитарно-фаянсовых материалов от состава.
- Выявлены оптимальные составы черепка и глазурного покрытия для санитарного фаянсовых изделий и их структура.

**Предмет исследования** – закономерности образования фаянсовой структуры и глазурного покрытия

**Объект исследования** – керамическая масса для получения санитарного фаянсовых материалов и глазурные покрытия для санитарного фаянса.

**Апробация** – на конференциях «Умидли кимёгар-2012» и «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» - 2012 г.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 64 страницах компьютерного текста, иллюстрируется 9 рисунками, 12 таблицами. Включает введение, 4 главы, выводы и список использованной литературы из 54 наименований.

# ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ САНИТАРНО-ФАЯНСОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Фаянс- материал белого цвета, мелкозернистого однородного строения в изломе, без глазури пропускает воду и газы. Фаянсовые изделия бытового назначения покрывают глазурью для улучшения внешнего вида и получения водонепроницаемого материала. По своим физико-техническим и гигиеническим свойствам фаянс значительно уступает полуфарфору и в особенности фарфору[2].

Фаянсовые материалы бывают: хозяйственный фаянс, санитарные фаянс, облицовочные и декоративные изделия. Фаянс, не покрытый глазурью, имеет водопоглощение 10-14%, впитывает и пропускает жидкости и газы, применение в технике ограничено. Используют его там, где требуется простая керамика. Глазурирование улучшает технические характеристики фаянса.

По составу различают три вида фаянса:

1. Полевошпатовый или твердый известковый
2. Глинистый

Полевошпатовый фаянс состоит из 45-65% глинистых веществ, 25-40% кварца и 4-10% полевого шпата. Фаянс, содержащий полевой шпат в количестве, отвечающем верхнему пределу, приближается по свойствам к полуфарфору. Очень часто в глинах, применяемых, для изготовления твердого фаянса содержится значительное количество плавней, и тогда в состав массы полевой шпат вводят корректировку.

Глинистый фаянс содержит больше глинистых материалов и меньше плавней, чем твердый полевошпатовый фаянс. Содержание глины и каолина в фаянсовой массе достигает 75-83%, остальное кварцевый песок или обожженный кварц. Глинистый фаянс, обожженный при той же температуре, что и полевошпатовый, имеет меньшую механическую прочность.

Известковый фаянс изготавливают из массы, содержащей 35-55% глинистых материалов, 30-40 кварца и 5-20% мела или доломита. Этот фаянс порист, легок, имеет низкую механическую прочность и повышенную склонность к образованию трещин на глазури или «цек». Невысокое качество известкового фаянса является причиной незначительного его распространения.

Фаянс покрывают легкоплавкими, преимущественно борно -свинцовыми глазурями, что обусловлено низкими температурами второго, так называемого политого обжига (в пределах 1050-1150°С ). Поэтому первый обжиг фаянса в отличие от обжига фарфора, является основным обжигом и его проводят при конечной температуре 1250-1280°С [2].

Механическая прочность и сопротивление удару у фаянса ниже, чем у фарфора, полуфарфора и каменных изделий. Фаянсовая глазурь мягче, чем глазурь на указанных изделиях. Поэтому фаянсовая посуда менее долговечна, чем фарфоровая или каменная. Она также менее гигиенична, так как при нарушении глазурного слоя пористый материал легче загрязняется [3-5].

Глазурь на фарфоре держится прочнее, чем на фаянсе. Изделия, покрытые склонной к цеку фаянсовой глазурью, следует охлаждать быстро. Влияние тонкости помола массы на появление цека в глазури сказывается в том, что при тонком ее измельчении возможность образования цека меньше.

Цек может возникнуть также вследствие недостаточности температуры политого обжига; в этом случае цек может проявиться сразу после муфельного обжига, проводимого для закрепления красок на глазури. Поэтому муфельный обжиг является своеобразным средством контроля состояния фаянсовой глазури. Цек возникает тем легче, чем больше разница между температурой изделия, выходящего из муфеля, и температурой окружающего воздуха. Наиболее радикальный способ устранения цека — изменение состава массы или состава глазури [6].

Изменение состава массы достигается уменьшением количества пластичной глины при увеличении количества кварца или заменой части каоли-

на пластичной глиной, уменьшением содержания полевого шпата, более тонким размолотом кварца, повышением температуры обжига черепка. Иными словами, следует принять все меры к усилению химического реакционного взаимодействия черепа и глазури.

Попытки организовать производство фарфора или фаянса в России начинаются при Петре I. [7] Для этой цели еще в 1718 г. в Россию был выписан голландский мастер Эггебрехт - собственник небольшой фаянсовой фабрики J 'в Дрездене. Эггебрехт пробыл в России недолго и не дал ничего полезного. По поручению Петра I русский заграничный агент Юрий Кологривый пытался выведать секрет фарфорового производства в Мейсене, но потерпел неудачу.

В 1724 г. русский купец Гребенщиков основал в Москве за свой счет фаянсовую фабрику; на ней же велись опыты по изготовлению фарфора из отечественных материалов; опыты эти не получили должного развития.

Только очень немногие представители науки и техники имели правильное представление о фарфоре и отличали его от стекла, с одной стороны, и от керамических изделий, с другой стороны (например от фаянса). Необходимо было вести борьбу за понятие «чистого порцелана», как это делал, например, Д. И. Виноградов, проводивший резкую и отчетливую грань между фарфором, стеклом и фаянсом.

Судя по лабораторным записям, Ломоносов стоял на правильной позиции. Зная стекло из своего богатого лабораторного опыта, он не мог смешивать его с фарфором и относил последний к продуктам керамической технологии. Он не смешивал его и с известным ему фаянсом, о чем можно судить по его архивным документам.

Сырьевые материалы, используемые в производстве фаянсовых изделий, разделяют на основные и вспомогательные. К основным относятся глинистые материалы (каолины огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие глины, в том числе и пластифицирующие добавки — бентониты) и непластичные, которые в зависимости от характера действия разделяют на

отошающие — (шамот, получаемый путем обжига глин и каолинов, бой обожженных изделий, кварцевый песок и другие) и плавни - (полевого шпат или его заменители - пегматит, нефелиновый сиенит [ тальк, доломит, мел и др).

Для производства санитарно-строительного фаянса и художественного фарфора используется каолин высшего и 1 сортов, для производства санитарно-строительного фаянса и полуфарфора — II и III сорта. [7].

Сырой первичный каолин содержит не более 45% собственно каолинита. Остальное приходится главным образом на кварц. После отмачивания состав каолина приближается к теоретическому  $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ , в котором  $SiO_2$ -46,5%,  $Al_2O_3$ -39,50% и  $H_2O$ -13,96%. Обогащенный каолин содержит главным образом каолинит и примеси: кварц, полевого шпат, слюду, а также акцессорные минералы циркон, рутия, турмалин, пирит в тонкодисперсном состоянии.

Плавни в керамических массах играют роль отошающих добавок. Действие плавней в массе не одинаково. Полевые шпаты, пегматиты, нефелиновые сиениты сами переходят в расплав. Мел, доломит, тальк образуют расплав при взаимодействии с глинистым веществом, кварцем и другими компонентами массы.

Карбонатные материалы не должны содержать вредных примесей, особенно железистых. Качественные доломиты должны содержать  $Fe_2O_3$  «<sup>e</sup>» более 0,2% (1 сорт) и 0,3% (2 сорт).

Кварцевые пески, получаемые при обогащении каолинов, не должны содержать более 0,2% соединений железа для 1-сорта и 0,3% для 2-сорта, а содержание  $SiO_2$  не должно быть менее 95 и 93% соответственно для 1 и 2 сортов.

Ангренские каолиновые глины еще в XIX веке использовались в качестве сырья для строительного материала. В настоящее время разрез Ангренский представляет своеобразную чашу с технологическими выступами по вторичным каолинам, верхнего угольного комплекса, угольного комплекса

«Мощный». На днище при глубине более 300 м, разрабатываются первичные каолины.

Внешние породные отвалы расположены на левом берегу реки Ангрэн, они простираются до нескольких километров и занимают площадь более 1200 га.; ;

Запасы первичных каолинов утверждены в объеме 51,2 млн.т.

По контракту с немецкой фирмой «Паб Баутцен» построена обогатительная фабрика по переработке первичных каолинов с годовой мощностью 200 тыс.т обогащенного каолина для бумажной и керамической промышленности, для производства резины и пластмасс.

Добыча первичного каолина ведется небольшим карьером, расположенным внутри разреза «Ангрэнский». Далее первичный каолин полностью поступает на обогатительную фабрику.

Продукт марки АКТ - 10 является кварцсодержащим отходом от обогащения первичного Ангрэнского каолина в СП «Каолин» и предназначен для использования в качестве наполнителя для резинотехнических изделий и др. Суточная производительность завода по данной продукции составляет 33 тонн [9].

С целью получения стабильных значений водопоглощения, усадки и плотности изделий керамическая масса содержит глину каолинит - монтмориллонитовую 10-40%, высокожелезистый шлак оловянно-свинцового производства 20-50% и глину полукислую каолинит - гидрослюдистую 10-70%. Физико-механические показатели изделий следующие: водопоглощение 8,6-9,2%, усадка 2,5-3,4%, плотность 2,09-2,14 г/см, прочность на изгиб 29-41 МПа, морозостойкость 50-100 цикл, термостойкость 23-35 цикл, влажностное расширение 0,011-0,019% [11].

Исследователями [12] проведены исследования спекания и структурообразования шлакосодержащих керамических масс. Были использованы термофосфогипсовый шлак, содержащий до 45-55%  $\text{CaSiO}_3$  (аволастонита). Процесс спекания опытных масс изучали при непрерывном

нагреве по изменению усадки образцов и вязкости расплава. Установлено, что термофосфогипсовый шлак является активным интенсификатором спекания и способствует раннему образованию расплава и новых кристаллических фаз.

Керамические заводы Японии, Китая, Кореи, а также некоторые предприятия Англии и США работают на комплексном сырье, в состав которого входит несколько материалов [13]. Первые четыре страны располагают месторождениями специфических полезных ископаемых - гидротермально измененных или кислых и средних эффузивных пород типа дацитов, липаритов, андезитов. Из них получают комплексное сырье, так называемые фарфоровые камни, среди которых выделяют «тосеки», содержащие каолинит, серицит, кварц и «розеки» - пирофиллит, каолинит и серицит [14].

В Англии для производства фарфорофаянсовых изделий используют корнуэльский камень, представляющий собой каолинизированный грейзенизированный гранит [15]. Эта порода состоит в основном из полевых шпатов, фарфорового камня, которые обогащают методом флотации от фтористых соединений и получают ДБ-камень (дефторированный). В США выпускается заменитель корнуэльского камня - каролинский камень; (смесь каолина, полевого шпата и кварца).

В качестве плавня в керамических массах в основном используют щелочесодержащие материалы - арагацкий перлит и Кольский нефелин-сиенит в количестве 25-30%. Однако, в некоторых случаях их спекающего действия недостаточно. В условиях широкого внедрения конвейерных линий применение перлита и нефелина-сиенита затруднительно. Поэтому, является актуальным изыскание новых видов эффективных плавней [16].

Введение пирофиллита в керамические массы приводит к уменьшению ТКЛР, влажностного расширения, увеличивает температурный интервал обжига. Указанные свойства могут быть эффективны при использовании пирофиллита в производстве керамических изделий. Минеральный состав пиро-

филлитсодержащих отходов, исследованных в работе, представлен пиррофиллитом (~30%), серицитом (~20%), кварцем (~45%). В состав масс вводили слюды, кварца, каолинита 18-25% пиррофиллитсодержащих отходов. Количество глинистых минералов сохраняли на уровне 31-34%, кварца 25-29%, пиррофиллита 5-7%. Для улучшения спекания в массы добавляли нефелиновый концентрат (17-20%) или бой стекла (12-15%). Использование этих масс, содержащих 25-29% кварца и 6,3-7,5% пиррофиллита, позволяет исключить образование трещин на образцах в процессе их сушки и обжига [17].

В связи с необходимостью обеспечения керамической промышленности местным сырьем исследована возможность применения щелочных липаритовых пород Айодзорского месторождения (Армения) в качестве плавня в составе полуфарфоровых масс. При 1050°C образцы средней пробы нормально спекаются и имеют водопоглощение 1,4%. Это дает возможность использовать среднюю пробу трахилипаритов для получения полуфарфоровой массы [18].

При добавлении в массу 10-20% фосфорного шлака и мраморной пыли прочность изделий повышается в 2-3 раза. Цель исследования - проверить возможность замены известняка в фаянсовых массах мраморной мукой (пылью), которая является отходом при обработке мрамора. Мраморная пыль содержит в основном кальцит и имеет удельную поверхность 3200 см<sup>2</sup>/г. Микроскопические исследования показали, что их черепок состоит из измененного глинистого вещества, кварца и стеклофазы. Кварцевые зерна имеют неправильную форму, нередко с удлинением в одном конце. Их максимальные размеры не превышают 150-200 мкм. Структура всех образцов микропористая. При полной замене известняка мраморной пылью незначительно возрастает усадка после сушки, но она остается ниже допустимой величины. При этом плитки имеют необходимую белизну черепка. По всем своим свойствам неглазурованные фаянсовые плитки, полученные из массы, содержащей 26% мраморной пыли, отвечают требованиям [19].

На основе Ангренского вторичного необогащенного каолина, Паркентской тугоплавкой красной глины, шамотного бол УзКТЖМ и отхода производства Шуртанского газохимического комплекса разработан состав кислотоупорных материалов. Роль производственных отходов в составе масс авторами сводится к улучшению технологических свойств и снижению температуры спекания [20].

Приведены результаты комплексного исследования осадков промывных вод электронного производства с целью использования их для изготовления декоративной керамики. Исследовано влияние отходов на кинетику спекания масс, структуру и физико-механические свойства изделий. Установлена возможность использования такого рода отходов в составе масс в качестве отошителя и частично как плавня [21]. |

Вводя в состав массы твердого фаянса шамот, "получают шамотированный фаянс, который покрывают ангобом; он обладает повышенном стойкостью к ударам и термостойкостью. Из таких масс изготавливают крупные изделия - ванны, раковины и т. п. !

В работе [22] в состав массы входят глина, песок, высококальциевый отход, (в качестве которых может быть использован нефелин-сиенит, глинистый сланец, отход обогащения полиметаллических руд и т.д.). Причем применение высоко кальциевого отхода в количестве до 25% (по массе) при наличии не более 2% R<sub>2</sub>O позволяет получать фаянсовые изделия с высокой механической прочностью, которая обусловлена их фазовым составом и прежде всего наличием анортита

$\text{CaO Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ .

В работе [23] в качестве интенсифицирующих добавок, повышающих количество жидкой фазы, были выбраны оксиды лития и марганца, вводимые в количестве от 1 до 2% , где степень спекания и прочность изделий повышается на 10-20%. Марганцевую руду вводили в состав высоко кальциевых масс в количестве 5, 10 и 15% с целью как их окрашивания, так и интенсификации спекания.

Исследователями [24] установлено также, что введение в состав фарфоровых и фаянсовых масс комплексной добавки, состоящей из оксидов цинка и магния, сопровождается снижением температуры обжига.

С целью повышения термостойкости, снижения водопоглощения и устранения цека масса включает следующие компоненты, %: каолин - 60-65, бой-отходы 8-10, глина -1, полевой шпат -19-21, фосфогипс - 5-10. Физико-химические показатели следующие: размер частиц помола (остаток на сите 0Q63) 10-15%, влажность 44-46%, температура обжига 1230°C, водопоглощение 4,6-5,2%, термостойкость 200°C цек отсутствует [25].

В последние годы в фарфорофаянсовой промышленности наряду с совершенствованием добычи и подготовки обычного сырья заметно активизировались работы по опробованию нетрадиционных сырьевых материалов в составах масс.

Исследованы фазовый состав, физико-механические и механические свойства исходного и термообработанного риолита Ангренского месторождения [26]. Установлено высокое содержание в риолите калиевого составляющего - микроклина. Результаты исследования свидетельствуют о целесообразности использования риолита в качестве плавня керамических масс.

В работе [27] приведены результаты исследований по замене кварцевого и полевого шпата серицитовым пиррофиллитом при изготовлении фарфорофаянсовых изделий. Введение в массу 22,5% пиррофиллита повысило прочность обожженных деталей с 68 до 74 Н/мм<sup>2</sup> при одновременном уменьшении термического расширения, что связано с образованием сферических идеальных пор, снижением содержания свободного кварца и повышением содержания муллита. Приведены составы масс, технология получения опытных образцов, их микроструктура и результаты испытаний.

Предложена масса, [28] преимущественно для изготовления санитарно-технических изделий, включающая легкоплавкую глину, пегматит, кварцевый песок и бой обожженных изделий, отличающаяся тем, что она содержит

указанные компоненты в следующем соотношении масс %. Легкоплавкая глина 40-50, пегматит 20-30, кварцевый песок 15-25, бой обожженных изделий 3-5.

Химический анализ флотохвостов показал, что они в основном содержат кварц, оксид алюминия, оксид кальция и фтористый кальций. Максимальная крупность зерен 1,25 мм, объемная масса 1550 кг/м, удельная поверхность 1200 см<sup>3</sup>, влажность после фильтрации 10%, огнеупорность 1460-1500°С. Введение флото хвостов в керамические массы приводит к снижению усадки, ТКЛР, водопоглощения и увеличивает температурный интервал обжига [29].

В условиях современной экономики для насыщения рынка отечественными высококачественными керамическими товарами, доступными для масс материалов и отходов производства, а также исследовать не использовавшиеся ранее разведенные месторождения керамического сырья. Изученный новые виды местного сырья, как первичный обогащенный каолин марки АК-78; Ангренский каолиновая черная глина; первичный обогащенный каолин марки АК-10; лейкократовый гранит проявления Каттасай II [30].

Также, рассмотрены составы из: каолина АК-78, каолиновой черной глины, доломита месторождения Сыпки, майского кварцевого песка для получения импортозамещающих масс мягкого фаянса. По всем технологическим параметрам рекомендуемые составы не уступают привозной массе, а по прочностными характеристикам и белизне они лучше. Свойства оптимальных составов фаянсовых масс на основе местных сырьевых материалов полностью отвечают требованиям технических условий к мягкому известковому фаянсу.

При обжиге опытной фаянсовой массы при 1020-1050°С происходят существенные изменения его фазового состава. В качестве новых фаз образуется кристобалит, кальцит и анортит. Согласно интенсивности основных максимумов главной кристаллической фазой системы является анортит, кристаллическими слагающими мягкого фаянса, полученного путем обжига оптимальной массы М-9, являются анортит, кристобалит, кальцит и кварц. Об-

образование новых кристаллических фаз при обжиге обеспечивает разработанной массе мягкого фаянса высокие физико-механические свойства и белизну. Мягкий фаянс, полученный на основе местных сырьевых материалов, по всем показателям керамико-технологических и физико-механических свойств не уступает образцам фаянса из привозной массы и полностью отвечает всем требованиям технических условий [31].

Исследования по разработке полевошпатовых фаянсовых масс на основе глинистых сланцев с низкой температурой спекания дали положительные результаты. В качестве компонентов опытных масс кроме глинистых сланцев использовали кварцевый песок. Майского месторождения, пегматит Лолабулакского месторождения, доломит Гузарского месторождения и пластичную глину.

Исследование кинетики процесса спекания по величине водопоглощения фаянса и набора прочности показало, что величина пористости равная 9% достигается при температуре обжига 1100°C, что существенно ниже температуры обжига традиционного полевошпатового фаянса - 1200-1250°C. Прочность при сжатии составляет не менее 110 МПа.

Рентгенографический анализ позволил определить фазовый состав полученного материала основными кристаллическими фазами, идентифицированными на дифрактограмме, является кварц ( $d=0,424; 0,334; 0,181$  нм), образовавшиеся анортит ( $d=0,319$  нм) и муллит ( $d=0,54; 0,339; 0,269; 0,254$  нм).

Разработанный твердый фаянс характеризуется высокой белизной — не менее 80%. Это позволяет использовать прозрачные глазури. Нами разработана прозрачная глазурь на основе местных сырьевых материалов, которая показала хорошую согласованность с фаянсовым черепком.

Проведенные исследования показали возможность получения на основе местных природных материалов полевошпатовый фаянс высокой белизны и прочности по энергосберегающей технологии [32].

Были исследованы высокожелезистые отходы цветной металлургии с целью расширения сырьевой базы керамической промышленности, умень-

шения вредного влияния техногенных отходов на окружающую среду и повышения экономичности производства. Изучены три разновидности отходов - медно-обогатительной фабрики Алмалыкского ГКМ (СЖ-среднежелезистый), койташские хвосты при обогащении вольфрамовых руд (ВЖ- высокожелезистый обогащении вольфрамовых руд ГКМ (базы керамической промышленности, уменьшения вредного влияния техногенных отходов череп), а также отходы от переработки сурьмяных руд (МЖ-маложелезистый). Выбор нескольких однотипных отходов связан с необходимостью выяснения влияния добавок разных минералогического и химического составов или не однородности и непостоянства этих характеристик в отходах на свойства керамических изделий. Последнее считается серьезным препятствием на пути применения отходов в промышленности строительных материалов.

Значительное содержание щелочных оксидов позволяет применять МЖ как легкоплавкое сырье, что подтверждается температурой плавления (1200-1140°C). Об этом свидетельствует появление кристаллических фаз при более низкой температуре (865 C), чем у отхода ВЖ.

Проведенные исследования позволили предположить возможность интенсификации спекания керамических масс с добавками отходов цветной металлургии. По силе действия на температуру плавления отходы можно расположить следующим образом: МЖ<ВЖ<СЖ. По результатам спекания наилучшие свойства отмечены у масс, содержащих отходы в следующих количествах (%): 30 МЖ; 60 СЖ, 40 ВЖ (остальное глина) [33].

Установлено, что фазовый состав керамогранита, полученного из местных сырьевых материалов, представлен муллитом и кварцем [34]. При сравнительно высоком содержании  $Al_2O_3$  и сумме щелочей ( $K_2O+Na_2O$ ) масса спекается уже при 1150°C.

В составе фаянсовых масс доломит можно использовать в качестве плавня, он образует расплав при взаимодействии с глинистым веществом, кварцем и другими компонентами массы.

На основе изучения химико-минералогического состава доломита Сыпкинского месторождения установлено, что он по химико-минералогическому составу отвечает всем требованиям, предъявляемым к доломиту для керамических масс и соответствует 1 сорту, по минералогическому составу является мономинеральной и не содержит примесей. Доломит Сыпкинского месторождения может быть рекомендован в качестве перспективного сырья для получения изделий художественного и бытового фаянса [35].

Известна масса изготовленная из пластичного фаянса (шифр S-6001) [36] с добавлением воды, жидкого стекла и кальцинированной соды. Влажность - 35-37%.

Рекомендуемый интервал обжига: 1150 - 1250°C; Характерный цвет после обжига: белый; Основные характеристики массы: Температура обжига — 1250°C; усадка-10-12%; водопоглощение-6-9; КТР $\times 10^{-7}$ -62.

Фаянс литейный готовят из литейной массы, её используют для формирования изделий методом шликерного литья в гипсовые формы. [37]. Литейная масса является хорошей основой для приготовления белых и цветных ангобов широкого интервала обжига и основой для получения цветных литейных и пластичных масс. Фаянсовый шликер можно смешивать с другими шликерами, например, с красножгущими для получения керамического черепка с промежуточными характеристиками.

Разработка и внедрение в производство процесс изготовления плоских фарфоровых изделий по фаянсовой технологической схеме позволит получить фарфоровые изделия практически с нулевым водопоглощением и высокими физико-техническими и качественными показателями глазурного покрытия. При этом сокращаются затраты на обжиг изделий и сохраняется производительность, достигнутая при изготовлении плоских фаянсовых изделий. Фаянсовое «ресторанная посуда» за рубежом выпускается как на ставкой, так и по фаянсовой технологии. Фарфор изготавливают по фаянсовой технологической схеме. Формирование структуры черепка и разлив глазури

происходят не одновременно. Разработку составов низкотемпературных фарфоровых масс, спекающихся до водопоглощения 0-0,5% при температуре 1260-1300[2].

Создание масс на основе традиционного сырья и масс с использованием местных видов сырья. В массах были опробованы различные соотношения, доминирующих ингредиентов и были учтены их парциальные физико-технические показатели, определяющие основные свойства массы. Разработаны промазочные (изолирующие) композиции для нанесения на ножку полуфабриката. Огнеупорная промазочная композиция состоит из (массовое содержание, %): 15-40 глинозема; 55-80 синтетического латекса, 1-2 метилцеллюлозы, 3,5-10 полиакрил амида. Преимущество применения промазочной композиции по сравнению с сыпучими материалами заключается в малом ее расходе на изделие (1-1,5 г). Процесс нанесения промазки легко поддается механизации и автоматизации. В случае использования промазки исключаются слипание изделий после обжига и загрязнение печного пространства при бескапельном обжиге. Разработанный состав низкотемпературной фарфоровой массы позволяет покрывать бисквитные изделия глухой глазурью с температурой разлива 1050-1200°C. Белизна изделий, покрытых белой глухой глазурью, достигает 83-85%. Кроме того, на основе глухой глазури разработана палитра цветных, нанесение которых на бисквитный полуфабрикат методом пульверизации обеспечивает равномерность окраски поверхности изделий и чистоту тона [38].

Применение в сушилах радиационного или высокочастотного нагрева направленным потоком способствует сокращению сроков сушки, но сопряжено с некоторым усложнением конструкции сушила и трудоемкостью обслуживания. Сушка изделий направленным потоком теплоносителя технологически наиболее легко осуществима. Также следует отметить, что продолжительность сушки изделий сокращается более чем в 10 раз при использовании высокотемпературных направленных потоков теплоносителя по сравне-

нию с низкотемпературной конвекцией, применяемой на предприятиях фарфорофаянсовой промышленности [39].

Модифицирование водной среды различными физическими воздействиями (например, электромагнитной обработкой) и изменен\* е таким образом степени ее взаимодействия с частицами дисперсной фазы, а следовательно, и свойств глинистых систем и материалов на их основе. Для сравнения структуры и свойств масс и изделий, приготовленных на исходной и модифицированной воде, проводили их электронно-микроскопический анализ и определяли прочностные показатели. Применение ОМВ повышает прочность образцов после сушки (при изгибе на 21-22%, при сжатии на 26-31). Наряду с ростом прочностных показателей отмечается повышение плотности изделий после сушки и обжига на 0,04-0,06 г/см<sup>3</sup> и соответственное уменьшение водопоглощения до 1%. Кислотостойкость увеличивается незначительно - до 0,5%. Электронно-микроскопический анализ показывает совершенствование псевдоконденсационной (формирующейся в результате сушки) и кристаллизационной (формирующейся в результате обжига) структуры изделий при использовании ОМВ. При этом наблюдается предпочтительная ориентация глинистых частиц по базопинакоидальным плоскостям, рост числа и площади их контактов, связанные с увеличением поверхностного натяжения модифицированной воды на 10-12%, и образование морфологически более совершенных кристаллов после обжига. Совокупность указанных факторов обуславливает повышение прочностных показателей изделий [40].

Особенности гранулометрического состава (высокое содержание тонкодисперсных частиц) и минералогического (присутствие гидрослюды), а также структуры основного глинообразующего минерала (неупорядоченность каолинита) благоприятно сказываются на ряде технологических свойств, обуславливая достаточную пластичность (число пластичности на уровне 16), связность и связующую способность (связывает 60% песка), малую чувствительность к сушке (0,65), огнеупорность [41].

Глина, используемая в составе фаянсовой массы, содержит до 5% песка по остатку на сите № 0056. Предложен способ корректировки состава масс путем учета содержания песка по остатку на сите №01 и ввода дополнительного количества глины. На основе расчетных данных составлены корректировочные таблицы. В результате внедрения рацпредложения исключена операция дополнительного ситового обогащения глины [42].

Приведена информация о фирме MBM Ceramic (Канада), которая разработала эффективную технологию изготовления сравнительно недорогих высококачественных изделий санитарной керамики. Технология предусматривает применение MB сушки сформованных методом шликерного литья заготовок. Промышленное внедрение этой технологии осуществлено Oiyupria and York Development Company. Достоинствами технологии является: снижение энергозатрат, сокращение ручного труда, повышение производительности, сокращение на 10 ч. технологического цикла изготовления изделия, составляющего 2-3 дня [43].

Исследовано влияние различных факторов на кислотное выщелачивание ( $H_2SO_4$ , HCl) нефелиновых сиенитов и отдельных минералов, выделенных из состава сырья. Установлено, что оптимальным является стехиометричное количество кислоты по отношению к компонентам руды. Размер частиц сырья не должен превышать 0,1-0,5 мм. Разработаны новые безотходные и экологически безопасные кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов с получением эффективных коагулянтов и высококачественного сырья для керамического производства [44].

Песок с разными размерами смешивали с глиной, формовали и обжигали при 900-1000°C. Фазовый состав керамики изучали рентгенофазовым анализом. Изучены свойства керамики: плотность, усадка при обжиге и прочность при сжатии. Наибольшее влияние размера зерен песка на свойства керамики проявлялось при относительно низких температурах обжига. Почти все исследованные образцы керамики содержали кварц, анортит,

кристобалит и гематит в различных соотношениях. Содержание фаз анортита, кристобалита и гематита уменьшалось при добавлении песка независимо от размера зерен. Напротив, содержание кварца зависело от размера зерен введенного песка: уменьшалось при введении мелкозернистого песка, особенно при высоких температурах обжига [45].

В работе [46], рассмотрен новый способ подготовки тонкокерамических масс, позволяющий уже на начальной стадии обеспечивать необходимое перемешивание в смесителе и грубом измельчителе. Затем тонкокерамические массы подвергают помолу в ударно-отражательной мельнице, позволяющей получать «хрупкие частицы». Гранулированный порошок подают в агломератор, где он проходит через вертикальный цилиндр, в котором находится вал с лопастями для перемешивания. Свободно падающие частицы порошка двигаются в турбулентном потоке. Сверху смесителя смонтированы трубки с соплами, через которые поступают жидкость и добавки в виде суспензии. Жидкость в виде тумана контактирует с частицами керамической массы, находящейся в вихревом потоке; при этом образуются агломерированные частицы, которые имеют влажность, соответствующую влажности массы для формования шаблоном. Для шликерного литья в гранулированные порошок добавляют воду. Производительность экспериментальных установок составляет 1 000 кг/г

## Глава II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

**Рентгенофазовый анализ.** Диагностику наличия и состава кристаллов производили с помощью дифрактометра ДРОН-3. Использовали медное ( $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_\alpha$ ) излучение. Анализировались порошки стекол (для проверки того, являются ли наблюдаемые неоднородности каплями или кристаллическими включениями) и закристаллизованных стекол. При идентификации фаз использовали таблицы, составленные В.И. Михеевым [47], американскую картотеку и базу данных для минералов [48].

**Дифференциально-термический анализ.** Метод ДТА применяют для диагностики термоэффектов в стеклах при их нагревании. Как известно, возникновение кристаллической фазы сопровождается появлением экзотермического пика на термограмме в результате выделения тепла из-за уменьшения свободной энергии системы при переходе от аморфного в более стабильное кристаллическое состояние [49, 50].

С целью выявления термических эффектов применяли прибор для комплексного термоанализа – Дериватограф Q-1500D системы Ф.Паулик, У.Паулик, Л.Эрдей. Одновременно на нем фиксировались помимо дифференциальной кривой нагревания термомассовая кривая, кривая изменения температуры образца и скорость изменения массы образца. Все эти параметры определялись из одной навески. Величина навески колебалась около 200 мг, скорость нагрева 15 град/мин.

**Электронная микроскопия.** Электронно-микроскопической съемке обычно подвергают объекты, содержащие кристаллические или ликвационные включения размером менее 1 мкм [51]. Электронные снимки получены на электронном микроскопе ЭМБ-100БР методом одноступенчатых угольно-серебряных реплик.

**Электронно-зондовый микроанализ** осуществлен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA 8800R “Superprobe” (JEOL, Япония). полированных шлифах. JEOL JXA 8800R “Superprobe” - прибор нового

поколения, сочетающий в себе возможности двух приборов: рентгеновского микроанализатора с электронным зондом и сканирующего электронного микроскопа. С помощью рентгеновских спектрометров осуществляется количественный и качественный анализ элементного состава минералов, а также картирование распределения элементов на площади образца с высоким пространственным разрешением (до 0,02 мкм). Позволяет определять содержание более 70 элементов (от бора до урана) в диапазоне концентраций от 0,005 до 100 масс. % в микроучастках размером до 1 микрона. Одновременно позволяет получать высококачественные изображения поверхности во вторичных, отраженных и поглощенных электронах в диапазоне увеличений от 40 до 25000<sup>x</sup> для изучения тонких особенностей морфологии и структуры минералов. Разрешение прибора 3-5 нм.

Условия съемки:  $V = 20 \text{ kV}$ ,  $I = 10 \text{ mA}$ .

**Дилатометрия.** Дилатометрия является основным методом оценки термостойкости стекол и ситаллов [52, 53].

Относительное линейное термическое расширение стекол и ситаллов  $\Delta l/l$  измеряли кварцевым дилатометром – ДКВ-4М. Измерения велись с постоянной скоростью 3°С/мин. Значения  $\alpha$  вычисляли по формуле  $\alpha_{\Delta T} = 1/l \cdot \Delta l/\Delta T$ , где  $l$  – длина образца,  $\Delta l$  – изменение длины за время  $\Delta T$ . Определение  $\alpha$  по кривой  $\Delta l/l$  через каждые 50°С. К усредненному значению  $\alpha$  добавляли  $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  -  $\alpha$  кварцевого стекла – одной из деталей прибора, участвующей в удлинении. Первый перегиб на кривой термического расширения обозначает температуру стеклования  $T_g$ , которая отделяет область хрупкого состояния стекла от размягченного. Положение точки  $T_g$  определяется пересечением касательных с кривой  $\Delta l/l$ , в точке первого перегиба. Второй перегиб совпадает с температурой  $T_f$ , т.е. с необратимой дилатометрической деформацией стекла, при которой происходит падение кривой  $\Delta l/l$ .

Исследования проводились в основном по методикам, рекомендованным соответствующими ГОСТами, при отсутствии их - проверенными на практике методами, используемыми исследовательскими институтами.

Были разработаны компьютерные методики: для определения зернового состава и геометрической формы частиц сырьевых материалов для фаянса и глазури и гранулометрического состава сырьевых материалов; для исследования пористости фаянсовой подложки на разных технологических стадиях производства; для исследования глазурей с кристаллическими включениями (неравномерно окрашенных) и установления зависимости цвета глазурного покрытия от содержания оксида железа (III).

Исследование спектров отражения окрашенных глазурей с помощью спектроскопии проводили по известной методике на спектрофотометре Zeiss sperecord при помощи приставки для измерения абсолютного коэффициента отражения. Образцы для измерений готовили путем обжига исследуемых глазурей в туннельной печи при температуре 1250°C.

Матовость глазурного покрытия определялась при помощи фотоэлектрического блескомера ФБ-2, измерительным устройством, в котором был амперметр с пределом измерения 1 - 10 мкА. Измерительная головка прибора включала корпус с размещенными в нем под углом 90° держателями - тубусами для осветителя (СУ-75) и фотоэлементами. В качестве эталона использовалось увиолевое стекло. Образцы для измерений готовили путем обжига исследуемых глазурей в туннельной печи при температуре 1250 °С.

Головку прибора ФБ-2 устанавливали на увиолевое стекло таким образом, чтобы свет падал на стекло и стрелка (световой указатель) амперметра находилась напротив деления 65. Затем головку прибора устанавливали на образец и фиксировали на сколько делений отклониться указатель амперметра. Полученная цифра соответствовала показателю блеска глазурного покрытия.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Я. Эрдей в интервале температур 25 - 900°C со скоростью нагрева 10 град/мин. В качестве эталона использовался прокаленный глинозем марки ч.д.а. В результате экспериментов получали записи температурной кривой, кривой изменения массы и соответствующих дифференциальных кривых ДТА и ДТГ.

При обработке результатов эксперимента горизонтальную ось градуировали по температуре, пользуясь записанной линейной зависимостью  $T$  ( $T$ ). Затем по положению пика эндотермического процесса находили температурный интервал, в котором происходило плавление кристаллической фазы. Экзотермический процесс связывали с окислением.

Определение точной величины теплового эффекта процесса по кривой ДТА было затруднено из-за влияния различных побочных факторов на ход кривой. Поэтому метод оказывался удобным для сравнения различных образцов керамики на качественном уровне.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре с использованием КА - излучения медного анода с никелевым фильтром. Напряжение и сила тока на рентгеновской трубке подбирались в соответствии с оптимальными условиями съемки. Скорость угловой развертки составила 2 град/мин. Идентификацию кристаллических фаз по рентгенограммам проводили по картотекам дифракционных паспортов ASTM. Допустимые отклонения величин межплоскостных расстояний составили  $\pm 1\%$ .

Оценку изменения содержания кристаллических фаз проводили методом относительного количественного анализа. Он основан на прямой пропорциональной зависимости интенсивности линий кристаллической фазы от ее концентрации в материале одного химического состава при условии постоянства его коэффициента поглощения рентгеновских лучей.

За меру интенсивности принималось отношение высоты одного из наиболее интенсивных пиков каждой фазы, на который не налагались дифракционные максимумы других фаз в глазурях, к высоте пика внешнего стандарта (кварц) [29].

Результаты анализа методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (при  $T=293$  К) нескольких образцов глазури. Были исследованы образцы: чистого  $Fe_2O_3$ , фаянсовой подложки, производственной глазури, шихты экспериментальной глазури 25-2, и экспериментальная глазурь, обожженная при температурах  $1300^{\circ}C$ ,  $1320^{\circ}C$ ,  $1350^{\circ}C$ ,  $1380^{\circ}C$ .

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) глазурных стекол и фаянсовой подложки определялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-4, устройство которого описано во многих методиках. Определение КТЛР с точностью  $\pm 0,5 \times 10^{-7}$  град  $^{-1}$  осуществляли с использованием образцов в виде стержней диаметром 5 - 6 мм и длиной 45 - 50 мм. Повышение температуры в печи проводилось со скоростью 3 град/мин и контролировалось с помощью хромель - алюмелевой термопары.

В керамических изделиях хозяйственного назначения определялись только открытая или кажущаяся пористость, которая в достаточной степени характеризовала подложку. Открытая пористость керамической подложки определялась по прокраске в фуксине согласно требованиям ГОСТ 9147-80.

Изделия должны были иметь хорошо спекшуюся подложку. При испытании на пористость эозином подложка или граница между подложкой и глазурью не должны были окрашиваться.

Образцы полностью погружали в раствор 5г/л эозина и выдерживали в течение 18 часов. Образцы хорошо прополаскивали водой и вытирали насухо тканью, затем осматривали образцы под лупой на наличие проникания эозина.

Образцы изготавливались из термостойкой фаянсовой массы и заглазурованы промышленной и экспериментальной № 25-2 глазурями и обожжены в туннельной печи при температуре  $1250^{\circ}C$ .

Для определения кислотоустойчивости фаянсовых изделий, покрытых бесвинцовой глазурью, применялся метод, в котором испытуемый образец обрабатывался 3%-ным раствором соляной кислоты в течение 24 часов при температуре 20°C, согласно требованиям ГОСТ 9147-80.

Кислотоустойчивость глазури выражалась количеством составных частей глазури в мг, перешедших в раствор с 1 см<sup>2</sup> поверхности изделия.

Образцы изготавливались в виде низких тиглей №5 из термостойкой массы, заглазурированной глазурями и обожженной в туннельной печи при температуре 1320°C.

Для определения щелочеустойчивости глазури изделия кипятились в течение 3-х часов в 4%-ном растворе соды, согласно требованиям ГОСТ 9147-80. По мере выпаривания раствор подливался, для сохранения постоянного объема. По прекращении нагревания изделия оставались в растворе в течение 15 часов, после чего они вынимались, тщательно промывались, вытирались досуха и осматривались.

Мерой щелочеустойчивости глазури служила степень изменения ее блеска и внешнего вида. Неустойчивые к действию щелочей глазури явились более матовыми.

Образцы изготавливались в виде низких тиглей №5 из термостойкой массы, заглазурированной глазурями и обожженной в туннельной печи при температуре 1320°C.

При испытании керамических изделий установлено, что в зависимости от температуры появления цека (по Харкорт), срок службы изделий составлял от нескольких дней, до многих лет (таблица 2.1).

Таблица 2.1.

Влияние температуры появления цека на срок службы изделий

Температура нагрева изделий, вызвавшая цек, в °С	Срок службы изделий до появления цека*
120	несколько дней
150	3-4 месяца

160	15 месяцев
170-180	2,5 года
190	более 2,5 лет
200	глазурь безусловно прочная

\*Примечание: Изделия охлаждались в воде при температуре 15 С.

Определение термической стойкости изделий производилось согласно ГОСТ 9147-80 п. 4.6. Образцы изготавливались в виде низких тиглей №5 из термостойкой массы, заглазурированной производственной термостойкой глазурью и экспериментальными глазурями, обожженными в туннельной печи при температуре 1320°С.

Прибор для испытания (см. справочное приложение 2 к ГОСТ 9147-80) включал следующие составные части:

печь, состоявшую из вертикальной трубки с боковым отводом для термометра. Печь была снабжена соответствующими средствами для контроля температур; легкую проволочную клетку для переноса тиглей, подвешенную на крышке печи таким образом, что бы она могла быть легко освобождена для падения.

Для испытания тигли помещались дном вниз в клетку и выдерживались в течение 15 мин. при температуре 230°С выше температуры окружающей среды. Термометр вынимали, и клетка с тиглем сбрасывалась в емкость с водой комнатной температуры. Поверхность воды была на 150 мм ниже уровня дна печи. Затем тигли погружали в раствор эозина и осматривали на наличие трещин.

Термическая стойкость изделий в значительной мере зависела от толщины глазурного слоя. Изделия с толстым слоем глазури были менее термостойкими.

В процессе исследований была отработана методика подготовки образцов для определения гранулометрического состава порошков микроскопическим методом, а также методики изготовления образцов из сырого, утильного и политого фаянса в целях определения их пористости.

Для определения гранулометрического состава микроскопическим методом был взят шихтовой состав глазури и фаянсовой подложки. Образцы получали путем измельчения порошков, их просеивания, перемешивания с последующим нанесением слоем 0,05 - 0,3 мм на предметное стекло. Для исключения агрегирования частиц и их слипания допускалось механическое легкое растирание. Для закрепления частиц порошка на предметном стекле использовалась вода. Сушка образцов проводилась при комнатной температуре.

Подготовка образцов сырой глазури для микроскопического исследования производилась нанесением тонкого слоя глазури на предметное стекло. Последующая сушка образцов проводилась при комнатной температуре.

Подготовка фаянсовых образцов для микроскопического исследования заключалась в изготовлении шлифов.

Для определения пористости термостойкой подложки были взяты образцы сырого, утильного и политого фаянса. Образцы утильного и политого фаянса обжигали в туннельной печи при температуре 900°C и 1320°C, соответственно.

Для изготовления аншлифов образцов керамики с нанесенным слоем глазури образцы предварительно заливались слоем самозатвердевающей эпоксидной смолы, чтобы исключить сколы глазури в процессе шлифования. Затем эти образцы вместе с застывшей смолой подвергались ручному шлифованию абразивными материалами, как единое целое, с последующим промыванием водой и сушкой при комнатной температуре. Для изготовления аншлифов применялся шлифовально-полировальный станок со скоростью вращения 440 - 900 об/мин.

Для определения влияния процентного содержания оксида железа на цветовую гамму - образцы готовили в виде фаянсовых подложек, обожженных в туннельной печи при температуре 900°C, затем

заглазурованные экспериментальными глазуриями и обожженные в туннельной печи при температуре 1320°C.

Для исследования фактографического излома фаянса с нанесенным слоем глазури шлифование образцов не использовалось. Изломы были получены механическим воздействием на образцы.

Микроскопические изображения изготовленных образцов были получены в различных условиях съемки (светлое, темное, поляризованное поле) с различным увеличением (от 120х до 800х) с помощью фотокамеры "Nikon".

Измерение размеров частиц сырьевых компонентов фаянса и глазури производилось по следующей методике: сырьевые компоненты подвергались раздельному измельчению в течение 30 минут; измерение размеров частиц было выполнено по микрофотографиям частиц, нанесенных в виде монослоя на предметное стекло, (см. раздел «Подготовка образцов шихтовых материалов для микроскопического исследования»). Для измерения применялась программа "PhotoM 1.21" с использованием соответствующих калибровок, измерения проводились в соответствии с ГОСТ 23402-78. Для каждой частицы, попавшей в поле зрения микроскопа, измерялись два линейных размера - в горизонтальном и вертикальном направлении ориентации снимка. Размер частицы  $D$  вычислялся как полусумма этих размеров, на основе размеров частиц  $D_j$  проводились статистические расчеты распределения частиц по размерам (см. раздел 3,18 «Методика статистических расчетов»).

Ввиду сложности методов измерения истинного размера пор и истинной пористости материалов, в рамках данного исследования проводились только измерения размеров макропор фаянсовых образцов, а также видимой пористости керамики (см. Литературный обзор, разд. «Пористость»).

Измерение размеров макропор проводилось по микрофотографиям шлифов керамических образцов аналогично измерению размеров шихтовых частиц.

## ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1. Выбор сырьевых компонентов фаянсовой массы

Основными компонентами фаянсовой массы являются глинистые и каменистые составляющие. В качестве глинистых используются каолины, тугоплавкие и пластичные глины. В качестве каменистых применяют кварцевый песок и полевые шпаты. В некоторых случаях используют кальцийсодержащие материалы.

Каолин (от названия местности в Китае) – горная порода, глинистая часть которой состоит преимущественно из каолинита, нередко с примесью галлуазита. В генетическом отношении, различают каолины первичные залегающие на месте образования «кора выветривания», и вторичные или переотложенные, образующие залежи в осадочных толщах.

Первичные каолины с повышенным содержанием окиси калия называются щелочными. Химический состав вторичных каолинов зависит от соотношения главнейших породообразующих минералов (%) :  $\text{SiO}_2$  -50-75;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -17-34;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.2-2.5;  $\text{TiO}_2$ - .2-2.0;  $\text{CaO}$ - .1-1.0;  $\text{MgO}$ -0.1-0.5;  $\text{K}_2\text{O}$ - 0.3-8.5;  $\text{Na}_2\text{O}$ -0.1-1.0; потери при прокаливании 3,5-10%. Цвет каолина серый, может изменяться до палового, желтого и бурого из-за примесей окислов железа и титана. Температура спекания 1350-1450 °С, температура плавления 1730-1820 °С. Верхние пределы характерны для наиболее чистых, беспримесных каолинов. Каолины широко распространены в природе. Обычно они представлены землистой массой, которая легко размокает в воде и образует пластичное тесто, сохраняющее при высыхании приданную ему форму. После обжига каолин приобретает твердость камня. Благодаря сочетанию таких свойств и особенностей, как высокая дисперсность, белизна, каталитическая способность, химическая инертность, высокое содержание глинозёма, электрическое сопротивление, огнеупорность, малая

твердость и другие, каолин является одним из наиболее универсальных видов минерального сырья.

Вторичные каолины применяют в промышленности в основном после обогащения- отделения глинистой составляющей от грубозернистой. Вторичные каолины обычно не обогащают. Щелочные каолины используют для извлечения полевошпатового концентрата или в качестве природой шихты. Каолины применяют в целлюозно-бумажной (для мелования бумаги в качестве наполнителя) и электротехнической (изоляторы) промышленности. В керамическом производстве (в составе фарфорофых и фаянсовых масс), в промышленности огнеупорных материалов, в лакокрасочном производстве и др. Каолин используют также для производства силумина, электрокорунда, пестицидов, хлористого и серноокислого алюминия. В сварочном производстве из него изготавливают электродные покрытия.

Вторичный каолин Ангреноского месторождения не относится к щелочным каолинам. Химический состав каолинов Ангреноского месторождения представлен в табл. 3.1.1. Несмотря на повышенное содержание оксида железа использование данного каолина в составе фаянсовых масс возможно, ввиду того, что изделия покрываются глушеной глазурью. Преимуществом вторичного ангреноского каолина перед первичным является его большая пластичность.

Таблица 3.1.1 .

Химический состав вторичного ангреноского каолина

Материал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	П.п.п.
Ангреноский вторичный каолин	59,39	0,3	26,7	1,52	0,27	0,4	1,32	-	-	-	10,1

В нашей Республике исследовано 96 месторождений кварцевого и кварц-полевошпатового сырья [54]. К сожалению кварцевый песок этих месторождений не отвечают требованию ГОСТа для хрусталя и сортового стекла. Среди исследованных месторождений рассматриваемого сырья особый интерес представляет песок месторождения Кермана.

Нами были исследованы гранулометрический, химический и минералогические анализы сырья. По исследованию гранулометрического состава 60% песка представлено фракцией 0,5-25 мм, относящиеся к классу среднезернистых песков. Данные гранулометрического состава приведены в табл. 3.1.2.

Таблица 3.1.2.

Гранулометрический состав песка

Месторождение	Выход, %, фракция, мм						
	1,0	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-од	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01
Кермана	-	1,92	19,12	71,44	1,72	0,76	5,04

Как видно из таблицы наличие в песке мелкой (0,01 мм.) и крупной (1 мм.) фракций способствует стекловарению.

Химический состав сырья определен по стандартной методике. Проведенный анализ свидетельствует о высоком содержании оксида кремния  $\text{SiO}_2$  – 97% и сравнительное низкое содержание оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,16%».

Таблица 3.1.3.

Химический состав кварцевого песка

Месторождение	Массовое содержание, %							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	П.п.п.
Кермана	97,96	0,52	0,15	0,15	0,11	0,18	0,12	0,45

Минералогический анализ показал, что основную массу породы составляет обломочный кварц. Содержание полевого шпата доходит до 1,8 %; глинистые 1,0; гидроокислы железа 0,3 %. (табл. 3.1.4).

Таблица 3.1.4.

Минералогический состав песка

Минералы	Содержание, масс.%. Кермана
	Кварц
Полевые шпаты	Ед.зн
Слюды	Ед.зн
Обломки руд	Ед.зн
Хлорит	-
Магнетит	Ед.зн
Пиркон	Ед.зн
Турмалин	Ед.зн

Вредные примеси встречаются редко в виде зерен. Дифрактограмма кварцевого песка Джеройского месторождения приведена на рис. 3.1.1.

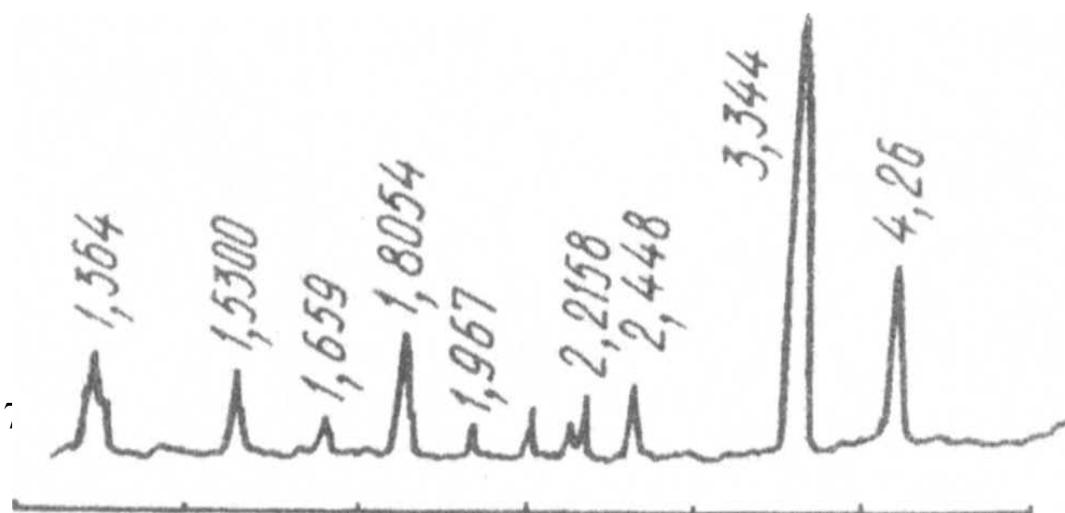


Рис. 3.1.1. Дифрактограмма кварцевого песка Керманинского месторождения.

Полевые шпаты по химическому составу представляют собой алюмосиликаты калия, натрия, кальция и бария. Как известно, во всем мире в том числе и в Узбекистане основными источниками полевых шпатов в основном являются гранитные пегматиты. Содержание оксида железа в полевоом шпате не должно превышать для светложгущихся изделий 0,5%, для белых с прозрачной глазурью 0,2-0,3%. Наиболее применимы породы с калиевым модулем 2-3, а в изделиях высших марок более 3. Для промышленности предпочитается полевошпатовые породы с суммой щелочных металлов

$K_2O+Na_2O$  более 7, с суммой щелочно-земельных оксидов  $CaO+MgO$  не более 2 с массовой долей  $Al_2O_3$  более 11, с  $SiO_2$  - 62,80% [54-56].

Лолабулакское месторождение расположено в Чиракчинском районе Кашкадарьинской области на южном склоне гор Лолабулок, между ручьями Каракия на западе и Ираль на востоке. Выявлены пять самостоятельных, сближенных проявленных участков: Султансай, Аррабанд, Чиканчи, Уйшун, Образующие вместе Лолабулакское месторождение. Из пяти объектов проявление Султансай самое крупное шириной 500 м до 1 км. Длина жил изменяется от первых метров до 1,2 км, мощность - от нескольких десятков сантиметров до первых метров, находится за пределами площади, к северу-западу от проявления Аррабанд. Промышленный интерес представляют жилы мощностью более 1 м и протяженностью в десятки и сотни метров. Установлены два типа керамического сырья. I тип имеет кварц-полевоый шпат мусковитовый состав; II тип кварц-микроклин-мусковит. I тип жил составляет меньшую часть пегматитового поля и имеет худшие технологические свойства.

Химический анализ проб приведен в табл. 3.1.5. Для проведения химического анализа пробу измельчали в фарфоровой ступке.. Сумма  $K_2O+Na_2O$  от 7,03 до 10,7%.  $Al_2O_3$  от 17,44 до 19,15%. Как видно, из табл. 3.5

в природном полево шпате содержание оксида железа колеблется от 0,06 до 1,26 %.

Анализируя колебания химического состава можно сделать вывод о возможности использования полевого шпата месторождения Кермана не только в составе фаянсовых масс, но и для получения глазурного покрытия.

Таблица 3.1.5.

## Химический состав пегматита Лолабулакского месторождения

участок	Содержание оксидов, масс. %											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.П.П.	H <sub>2</sub> O
Аррабанд	64,86	17,44	0,24+ 1.26	Сл	0,10	9,8	3,74	2,62	0.011	0.19	0.22	0.39
Уйшун	67,00	19,15	0,06+ 0,47	0,28	Сл	4,15	7,08	0.59	0.12	0.213	0.17	0.36
Чичканчи	64,34	18,16	0,37 0,55	0,14	0,05	11,74	2,74	4.28	0.13	0.18	0.55	0.02
Султансай	64,84	18,06	0,11 0,81	0,07	0,05	11,52	4,66	2.47	0.20	0.14	0.50	0.06

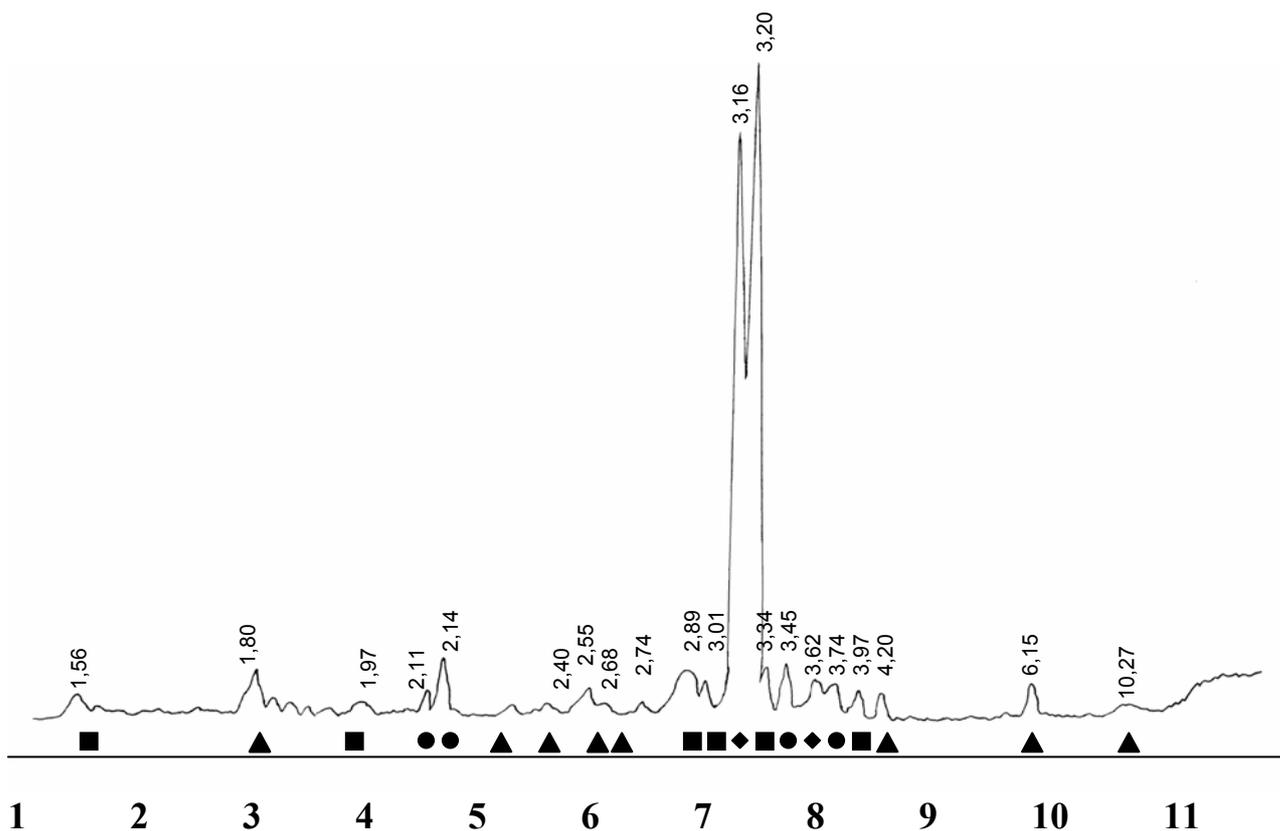


Рис. 3.1.2 Дифрактограмма полевого шпата месторождения Лолабулак.

На рис.3.1.3. представлена рентгенограмма образца полевого шпата, на которой наблюдаются четко выраженные линии, характерные для микроклина ( $I=\%$ ,  $d = 4,18-6; 3,95-2; 3,46-4; 3,34-4; 3,22-10; 2,94-2; 2,88-4; 2,51-4; 2,34; 2,16-7; 1,86-4; 1,80-8; 1,66-2; 1,62-2; 1,552-2; A$ ), ортоклаза ( $I=\%$ ,  $d = 6,44-6; 5,86-2; 3,80-8; 1,908-6; 1,568-6; A$ ).

Электронно-зондовое изучение образцов полевого шпата показало, что имеет место равномерное распределение алюминия и кремния в породе.

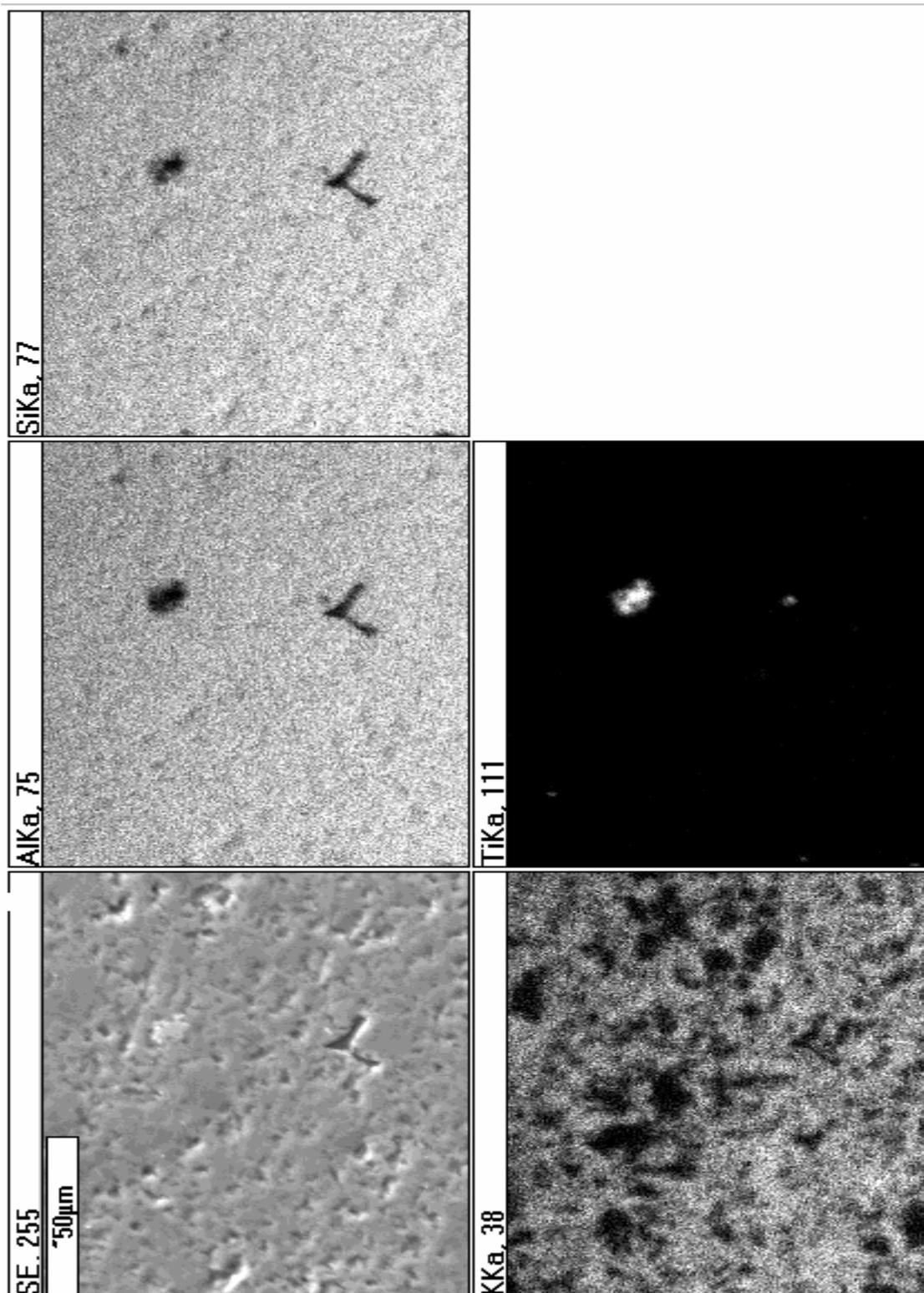


Рис. 3.1.3. Распределение элементов в опытном образце полевого шпата месторождения Кермана.

Результаты зондового анализа состава образца представлены в табл. 3.1.6.

Таблица 3.1.6.

Зондовый анализ химического состава образца полевого шпата месторождения Лолабулак

Elmt	Spect.	Element	Atomic	Compound	Nos.
of	Type	%	%	%	ions
Na K	ED	0.73	0.66	Na <sub>2</sub> O	0.99 0.08
Al K	ED	14.38	11.05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.17 1.40
Si K	ED	29.20	21.55	SiO <sub>2</sub>	62.46 2.73
K K	ED	5.44	2.88	K <sub>2</sub> O	6.55 0.37
Ca K	ED	0.19	0.10	CaO	0.26 0.01
Ti K	ED	0.37	0.16	TiO <sub>2</sub>	0.62 0.02
Cr K	ED	0.92	0.37	CrO <sub>3</sub>	1.76 0.05
Fe K	ED	0.29	0.11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42 0.01
O		48.71	63.13		8.00
Total		100.23	100.00		100.23

По химическому составу полевой шпат Лолабулакского месторождения близок к полевоому шпату Чупинского месторождения (Россия), который долгие годы успешно применялся в составе фарфоро-фаянсовых масс.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод о возможности применения полевого шпата месторождения Лолабулак в составе фарфоро-фаянсовых масс.

### 3.2. Разработка составов масс для санитарного фаянса

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние компонентов фаянсовой массы – ангреновского вторичного каолина, кварцевого песка месторождения Кермана, полевого шпата месторождения Лолабулок на процесс спекания, структуру, фазовый состав и физико-механические и термические свойства санитарного фаянса.

Таблица 3.2.1.

Шихтовые составы фаянсовых масс

Составы, №	Содержание компонентов масс, %			
	Ангреновский вторичный каолин	кварцевый песок Кермана	Пегматит «Лолабулок»	Сумма
В-1	60	20	20	100
В-2	55	15	30	100
В-3	70	20	10	100
В-4	60	20	20	100
В-5	65	25	10	100
В-6	60	15	25	100
В-7	70	15	15	100
В-8	50	25	25	100

В-9	50	20	30	100
В-10	75	15	10	100

Для выбора оптимального состава керамической массы была изготовлена серия опытных масс, шихтовый состав которых приведен в табл.3.2.1.

Подготовка опытных масс осуществлялась следующим образом.

Полевой шпат после предварительного дробления в щековой дробилке до размера частиц не более 2 см поступал на тонкое измельчение в шаровую мельницу. Туда же поступало расчетное количество кварцевого песка.

Для облегчения процесса тонкого измельчения в мельницу добавляли 5% от общей массы глинистого компонента – ангренского вторичного каолина. Мокрый совместный помол сырьевых материалов осуществляли до остатка 0,5-0,8 % на сите № 0056.

Для изучения физико-технических свойств были изготовлены образцы соответствующих форм и размеров. Образцы были изготовлены пластическим и шликерным методом.

Сушка опытных образцов проводилась сначала в естественных условиях, затем в сушильном шкафу при температуре 105-110°C. С целью исследования процессов спекания керамических масс был осуществлён обжиг образцов при 1200-1250°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. При 1250°C получены плотно- спеченные образцы. Степень спекания масс оценивали по результатам определения огневой усадки, водопоглощения, кажущейся плотности и механической прочности образцов при изгибе.

Зависимость других физико-механических свойств опытных фаянсовых образцов от температуры обжига приведены в табл.

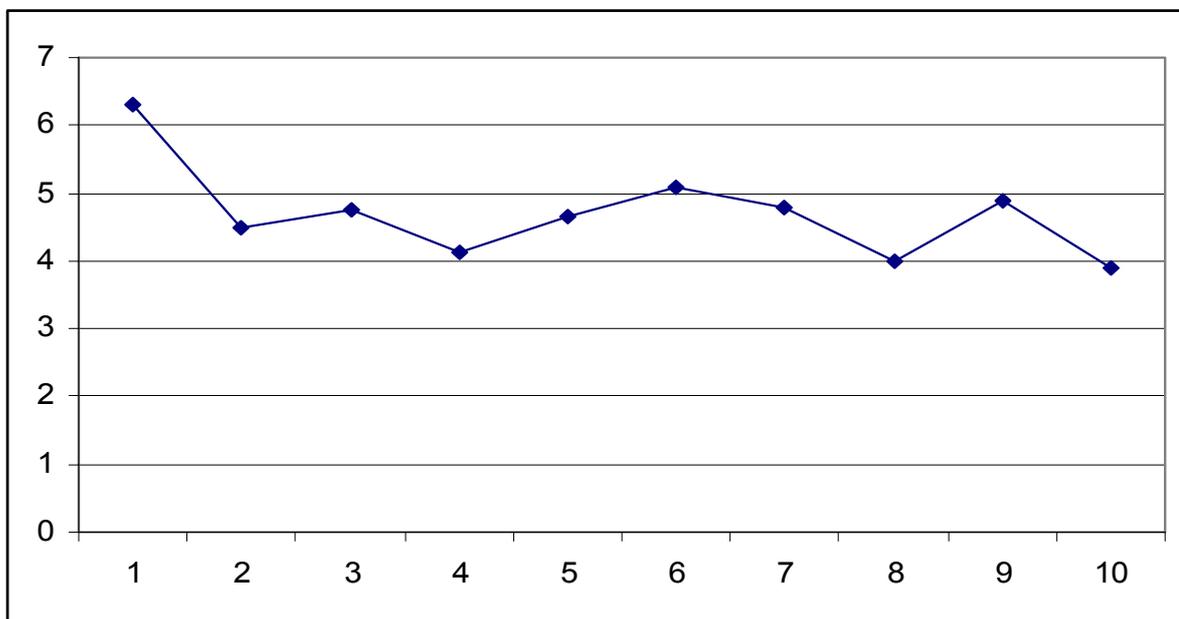
Таблица 3.2.2.

## Физико-механические свойства опытных образцов

Составы №	Формово чная влажнос ть, %	Усадка воздуш но- сухом состоя нии, %	Усадка после утильног о обжига, %	Усадка после полито й обжига ,%	Водопо глощен ие, %	Предел прочнос ти при статич. изгибе, МПа	КТЛРх 10 <sup>6</sup>
В-1	23.7	6.3	4.17	10,5	6	21	6.4
В-2	22.8	4.5	4,1	10,3	5.3	23	7
В-3	23.6	4.75	4.04	12,4	9	24	7
В-4	23.1	4.13	4.13	10,5	4.5	22	6.4
В-5	22.7	4.65	4,02	11,1	4.5	23	5.7
В-6	23	5.1	4,80	11	6.1	21	6.5
В-7	23	4.8	4,10	10	7	24	5.7
В-8	22.1	4.0	4,50	11	7.1	21	6.5
В-9	22.1	4.9	4,30	12	8	24	7
В-10	22,3	3.91	4,20	13	8.1	22	5.7

А)

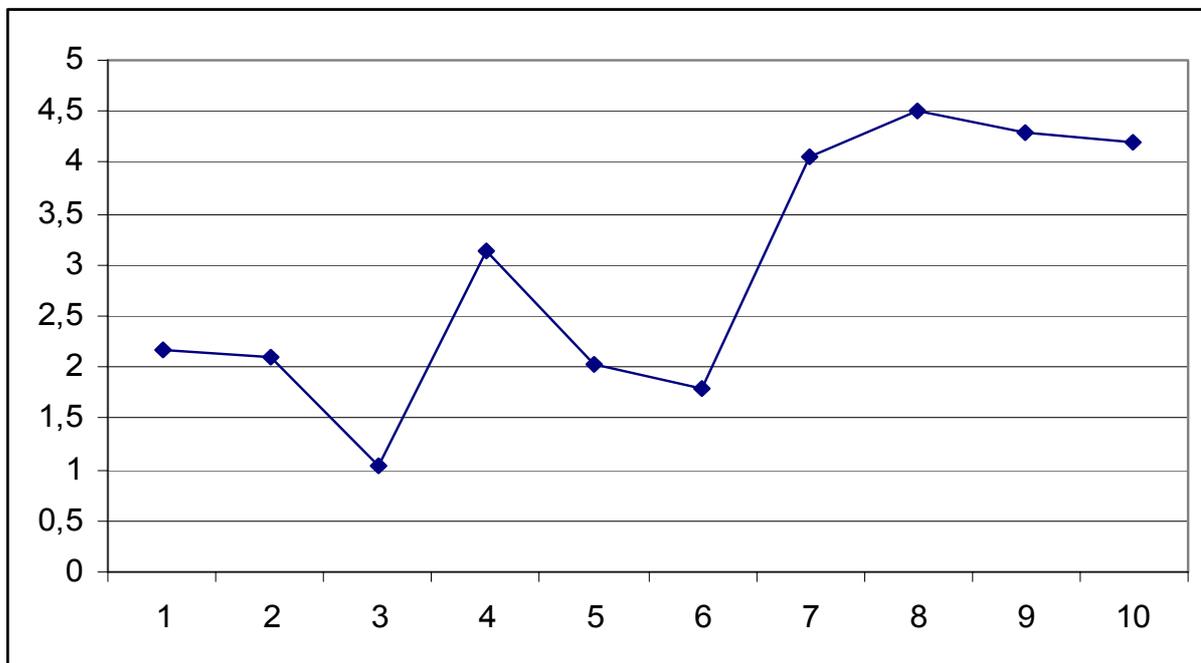
Усадка, %



СОСТАВЫ

Б)

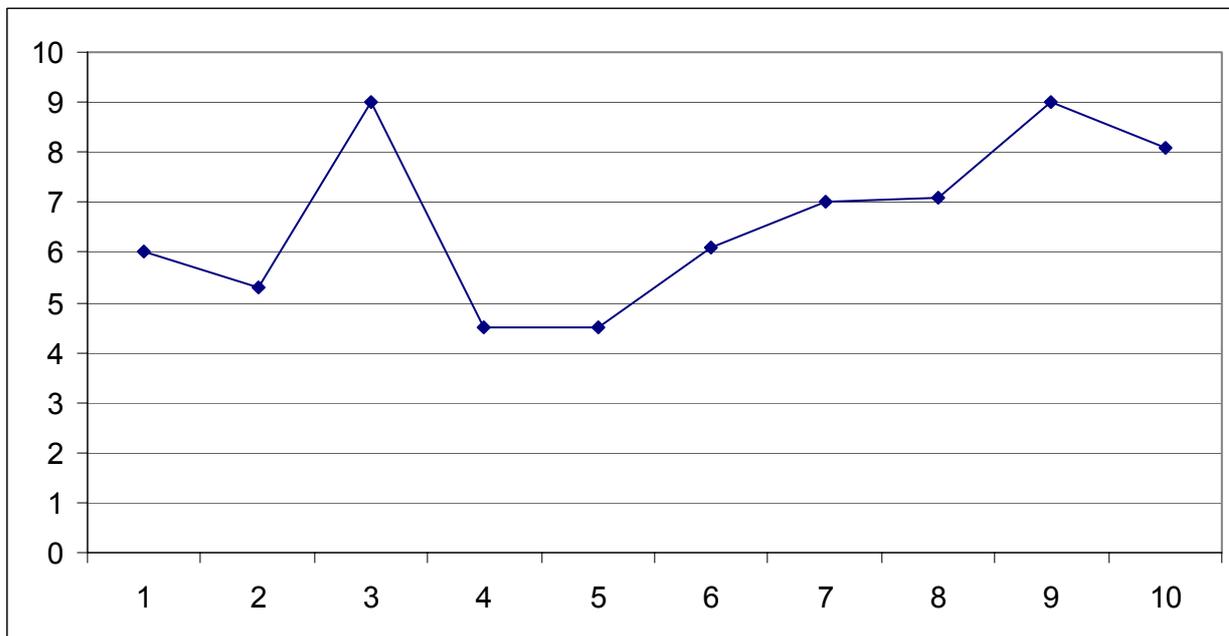
Усадка, %



СОСТАВЫ

В)

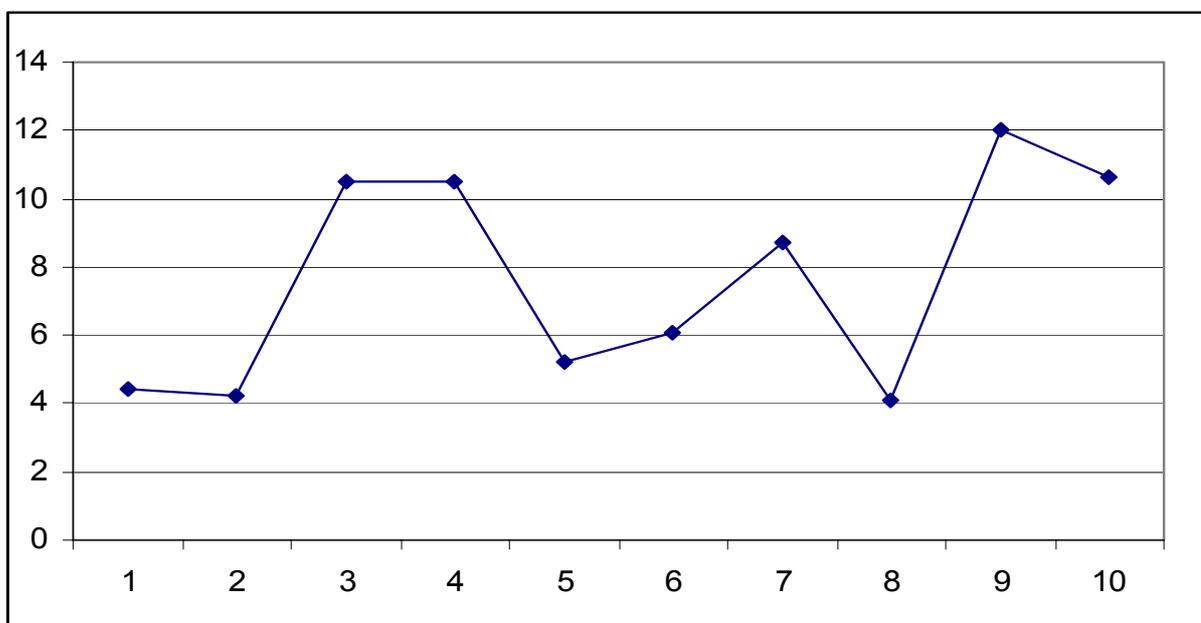
Водопоглощение, %



СОСТАВЫ

Г)

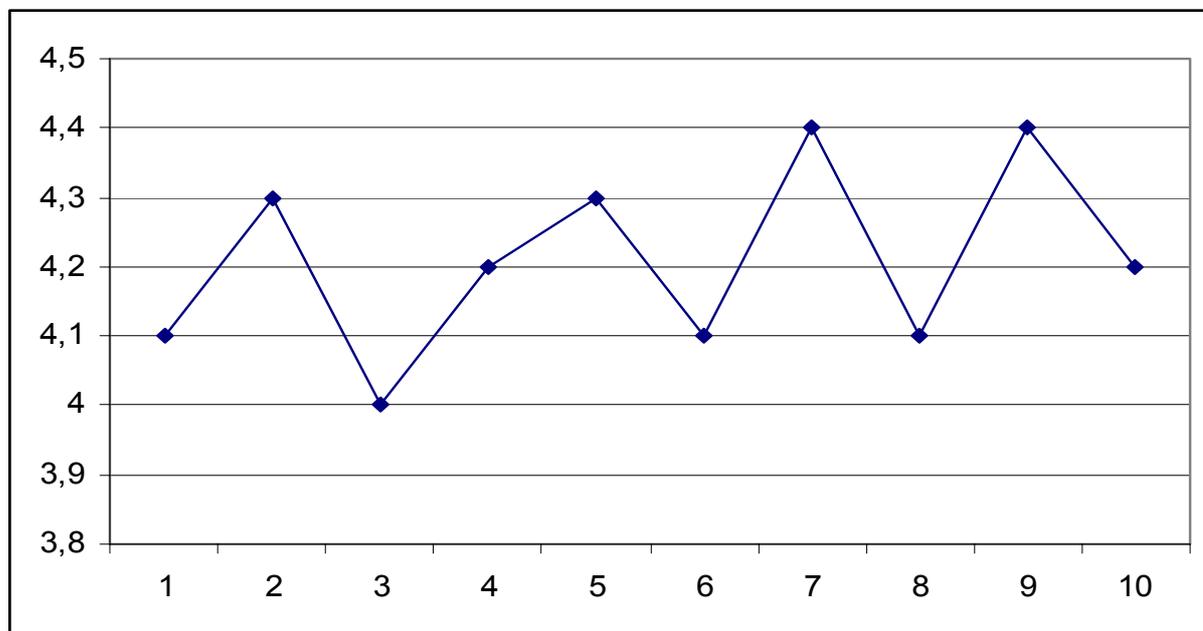
Усадка, %



СОСТАВЫ

Прочность на изгиб, МПа

Д)



Составы

А- усадка в воздушно-сухом состоянии, %

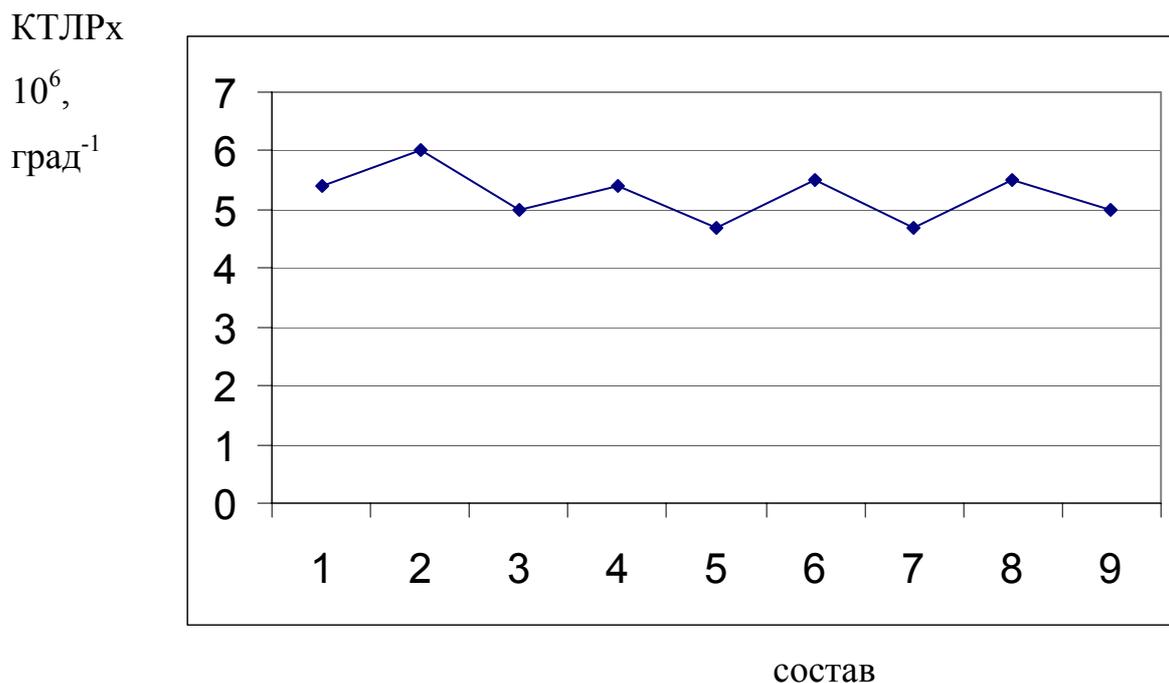
Б - усадка после утильного обжига,%

В - водопоглощение,%

Г - усадка после политого обжига,%

Д - предел прочности при статич. изгибе, МПа

Рис. 3.2.1. Зависимость физико-технических свойств опытных масс от состава



**Рис. 3.2.2. Зависимость коэффициента термического линейного расширения от состава.**

Полученные данные по воздушной усадке образцов из опытных масс показали, что они колеблются в пределах 3,9–6,3 %. Усадка после утильного обжига составила 4,1–4,8 %. Полная усадка составила 10–13 %.

Водопоглощение изменялось от 4,5 до 9 %.

Прочность при изгибе в зависимости от состава менялась от 20 до 24 МПа.

Коэффициент термического линейного расширения колеблется от 5,7 до 7  $\text{град}^{-1}$ .

Проведенные исследования показали, что по всем регламентирующим свойствам оптимальным составом является состав фаянсовой массы В-3, содержащий

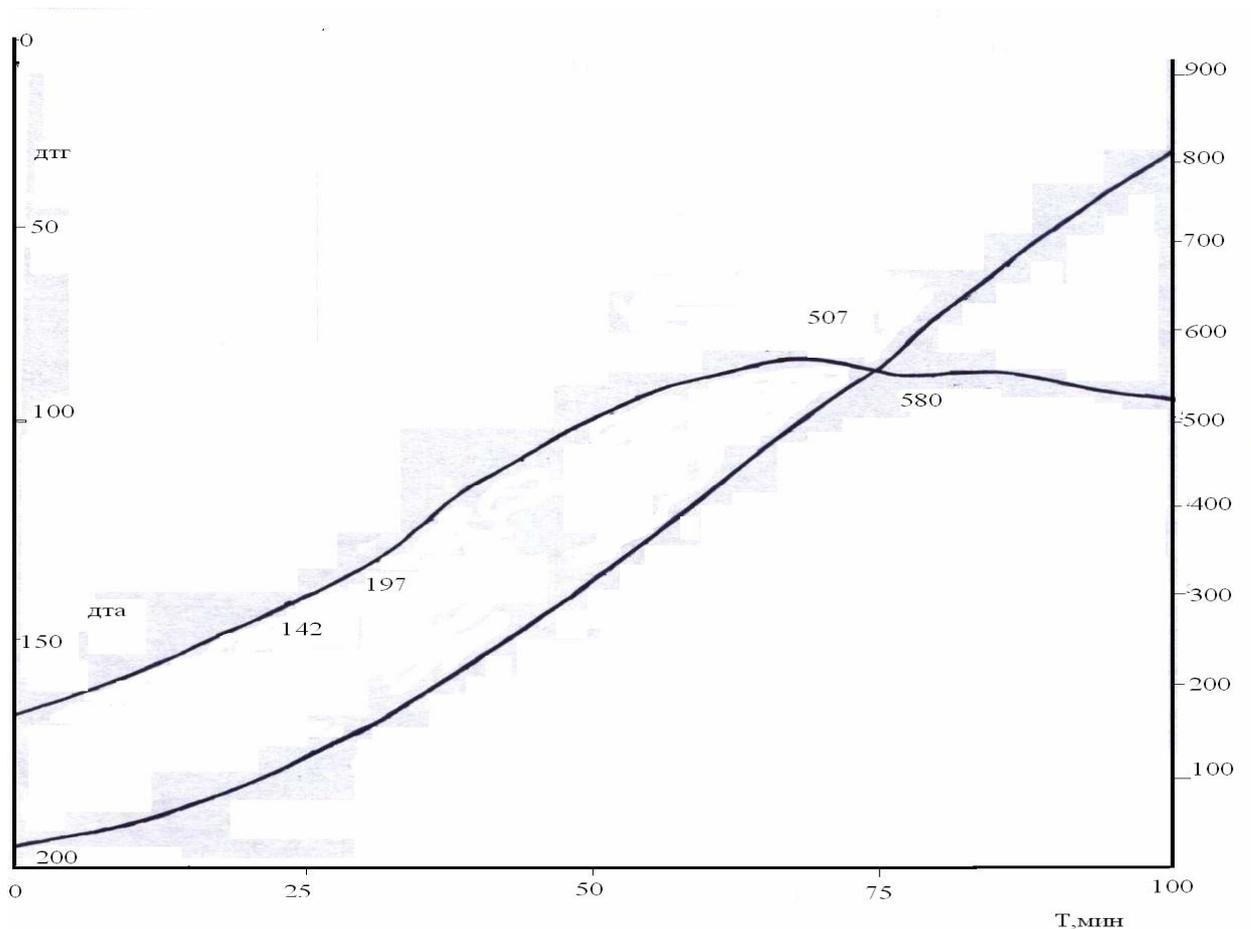
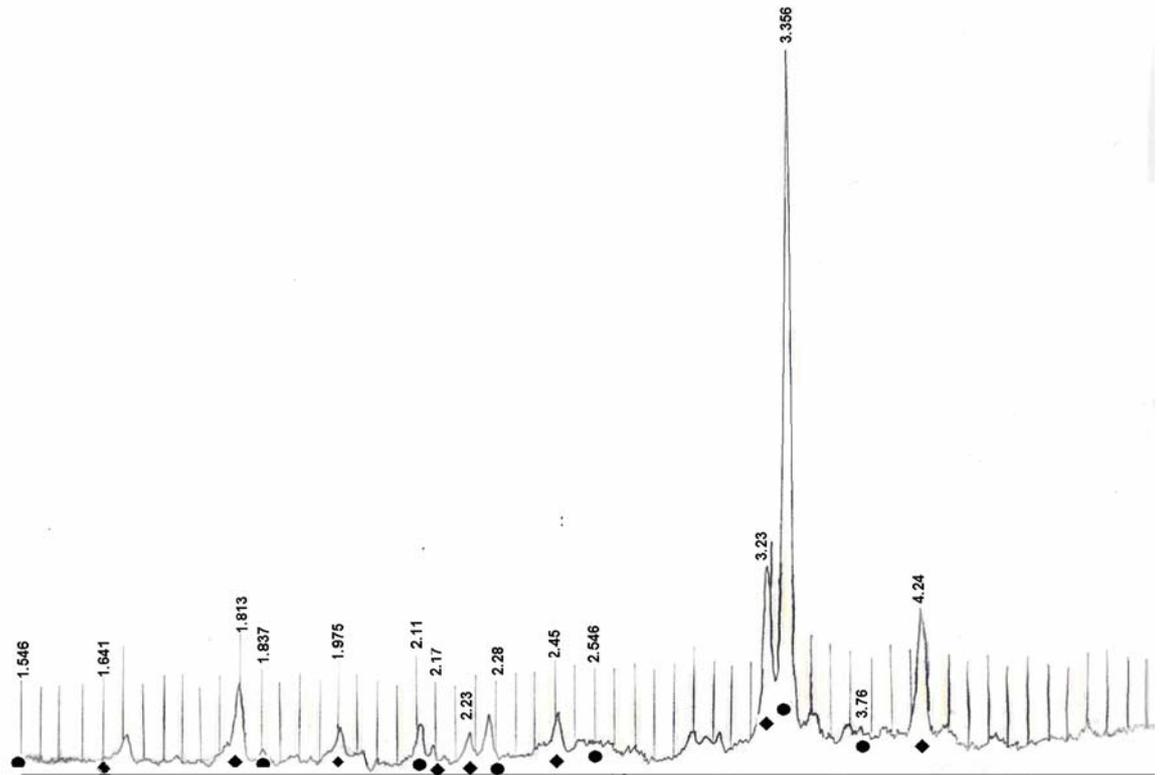


Рис. 3.2.3. Термограмма шихты оптимальной фаянсовой массы В-9.

Для изучения фазовых превращений, происходящих в опытных массах нами была снята термограмма и рентгенограмма шихты оптимальной фаянсовой массы В-3 до обжига, на рис. 3.6. представлена термограмма массы В-3 до обжига.

На термограмме фазовых превращений до  $1000^{\circ}\text{C}$  выявлены эндотермический эффект при  $142^{\circ}\text{C}$ ,  $197^{\circ}\text{C}$ ,  $580^{\circ}\text{C}$  и небольшой экзотермический эффект при  $507^{\circ}\text{C}$ . Эндотермический эффект является следствием дегидратации глинистых минералов и модификационного превращения кварца, а экзоэффект при  $507^{\circ}\text{C}$  появляется как результат начало фазовых изменений в фаянсовой массе.

а



б

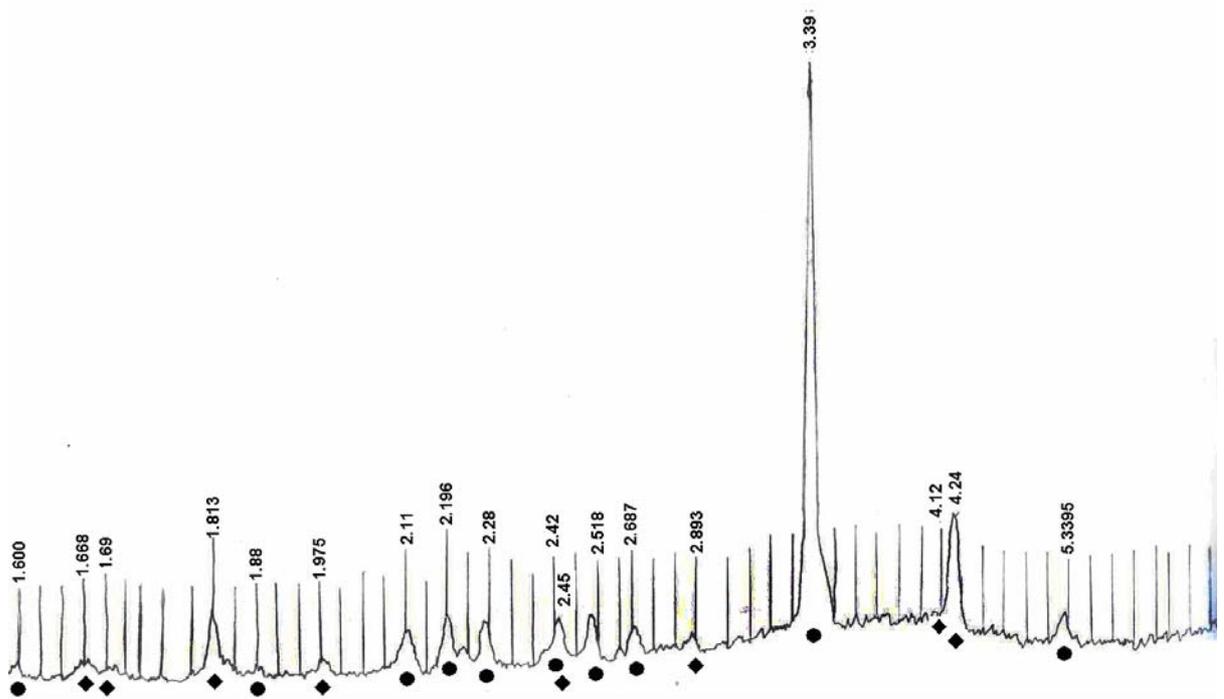


Рис. 3.2.4. Дифрактограмма обожженного образца оптимального состава при температуре 1000°C (а) и 1280°C (б).

Анализ дифрактограммы образцов, обожженных при 1000°C и 1280°C показали в основном рефлексы муллита (3.76-3; 3.356-10; 2.546-9; 2.28-3; 2.11-5; 1.837-3; 1.545-2; А)(5.3395-6; 3.39-10; 2.687-8; 2.518-8; 2.42-4; 2.28-3; 2.196-9; 2.11-5; 1.88-4; 1.600-5; А) и кварца (4.24-5; 3.23-5; 2.45-5; 2.23-4; 2.17-2; 1.975-4; 1.813-9; 1.641-7; А)(4.24-5; 4.12-10; 2.893-; 2.45-5; 1.975-4; 1.813-4; 1.69-7; 1.668-5; А) [32].

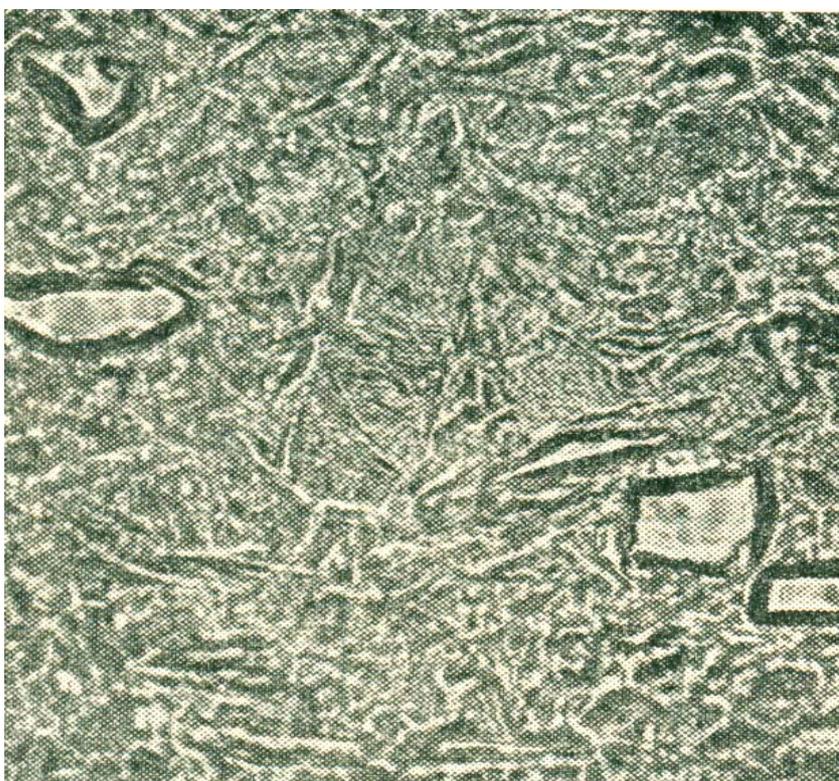


Рис. 3.2.5. Электронно-микроскопический снимок образца фаянсового изделия оптимального состава.

Проведенный электронно-микроскопический анализ оптимального состава В-3 подтвердил рентгенографический анализ. На электроном снимке можно увидеть образование кристаллической и стекловидной фазы. Кристаллическая фаза состоит в основном из кристаллов муллита игольчатой формы с редкими включениями кварца (рис.3.8.).

### 3.3. Разработка глазурных покрытий для санитарного фаянса

Разработка состава глазури для санитарного фаянса должна предусматривать сочетание таких составных частей, которые могут обеспечить сохранение условий равномерности взаимного полного растворения компонентов глазури, проявление должной вязкости и поверхностного натяжения глазурного расплава на изделии.

В санитарном фаянсе образование стекла осуществляется на самом изделии в узком интервале температур разлива глазури. Поэтому получение однородного расплава и равномерности - его разлива по поверхности изделия ограничивает выбор сырья для такой глазури.

При разработке состава фаянсовой глазури преимущественно использовали полевой шпат который в значительном количестве входит и в состав фаянса, кварцевый песок и цирконовый концентрат. Такой состав необходим для получения наибольшей согласованности глазури с черепком.

Фаянсовые глазури не идентичны стеклам, так как в глазурях могут находиться нерастворившиеся зерна кварца и фарфорового боя, пузырьки газа, кристаллы новообразовавшихся фаз. Однако благодаря своему основному стеклообразному состоянию ряд свойств глазури может быть рассчитан по правилу аддитивности [33].

Химический состав используемого сырья приведен в табл. 3.3.1.

Таблица 3.3.1

Химический состав компонентов глазури

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	П.п.п.
Каолин АКС-78 (Ангрен)	48,27	36,12	0,14	0,28	1, 0	0,50	0,57	-	12,83

Полевые шпат Лолабулак	67,0	19.15	0.28	Сл.	0.06	7.08	4,15	–	0.6
Кварцевый песак Кермина	97,96	0,52	0,18	0,12	0,15	0,11	0,15	-	0,45
Доломит (Гузар)	1.5	0.8	31	20	0.1	0.1	–	–	46.5
Цирконовый концентрат	67.38	20.64	0.64	0.33	0.46	0.94	2.394	0.37	6.846

В табл. 3.3.2. и 4.3. приведены шихтовые составы фаянсовых глазурей № 1, 2, 3, 4 и 5, температурой разлива 1250—1280°C.

Таблица 3.3.2.

#### Шихтовые составы глазурных масс

Масса для глазурь	Материалы, %				
	каолин	Полевые шпат	кварц	доломит	цирконовый концентрат
1	8	36	30	14	12
2	8	30	32	10	20
3	4	34	25	20	17
4	9	33	30	16	12
5	11	26	32	16	15

Термостойкость фаянсовой глазури приведены в табл. 3.3.3.

Таблица 3.3.3.

#### Термостойкость фаянсовой глазури

Глазурь	1	2	3	4	5
Термостойкость	135	145	150	145	140

Коэффициенты термического линейного расширения фаянсовых глазурей, сплавленных при 1280° С, приведены в табл. 3.3.4.

Таблица 3.3.5

Коэффициенты термического линейного расширения фаянсовых  
глазурей

Состав массы	$\alpha \cdot 10^{-6}$ в интервале температур, °С
	300
1	6.05
2	6.82
3	5.98
4	6.86
5	5.68

Из данных табл. 3.3.5, видно, что ТКЛР глазурей невелики, они меньше ТКЛР фаянса, как это и требует теория напряженного состояния.

Толщина слоя глазури на изделиях 0,2-0,16 мм, т. е. она близка оптимальным величинам 0,12-0,10 мм.

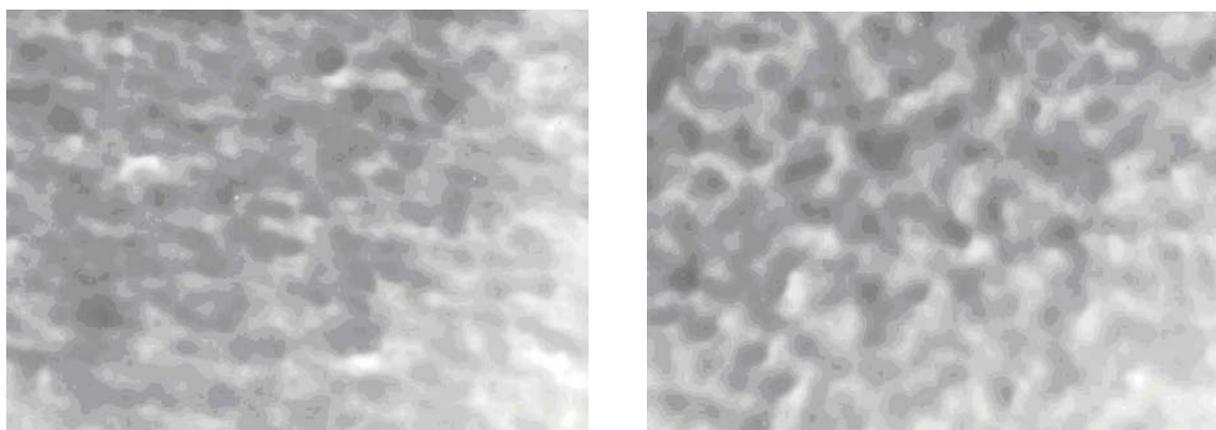
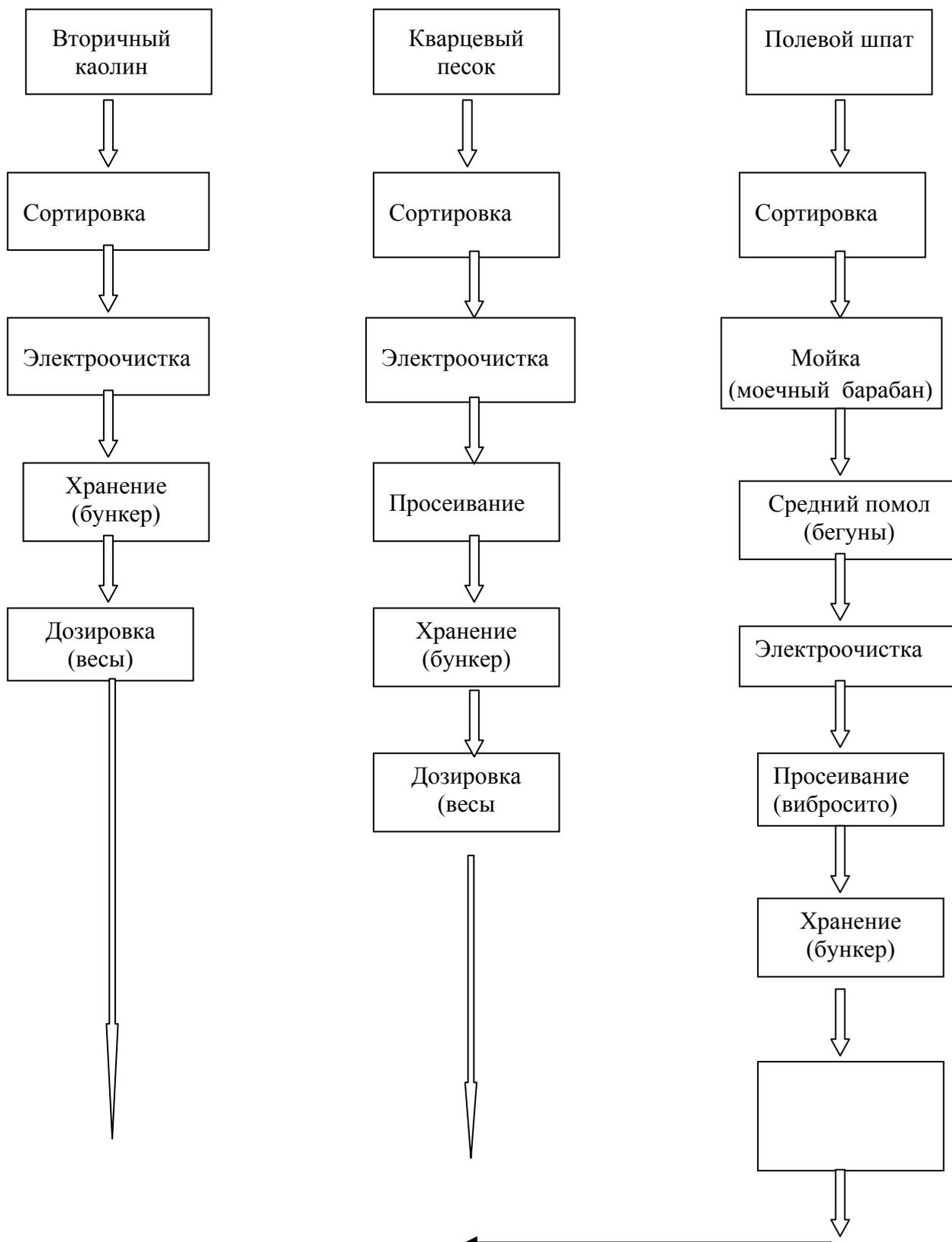


Рис. 3.3.1. Электронно-микроскопические снимки оптимального состава глазури.

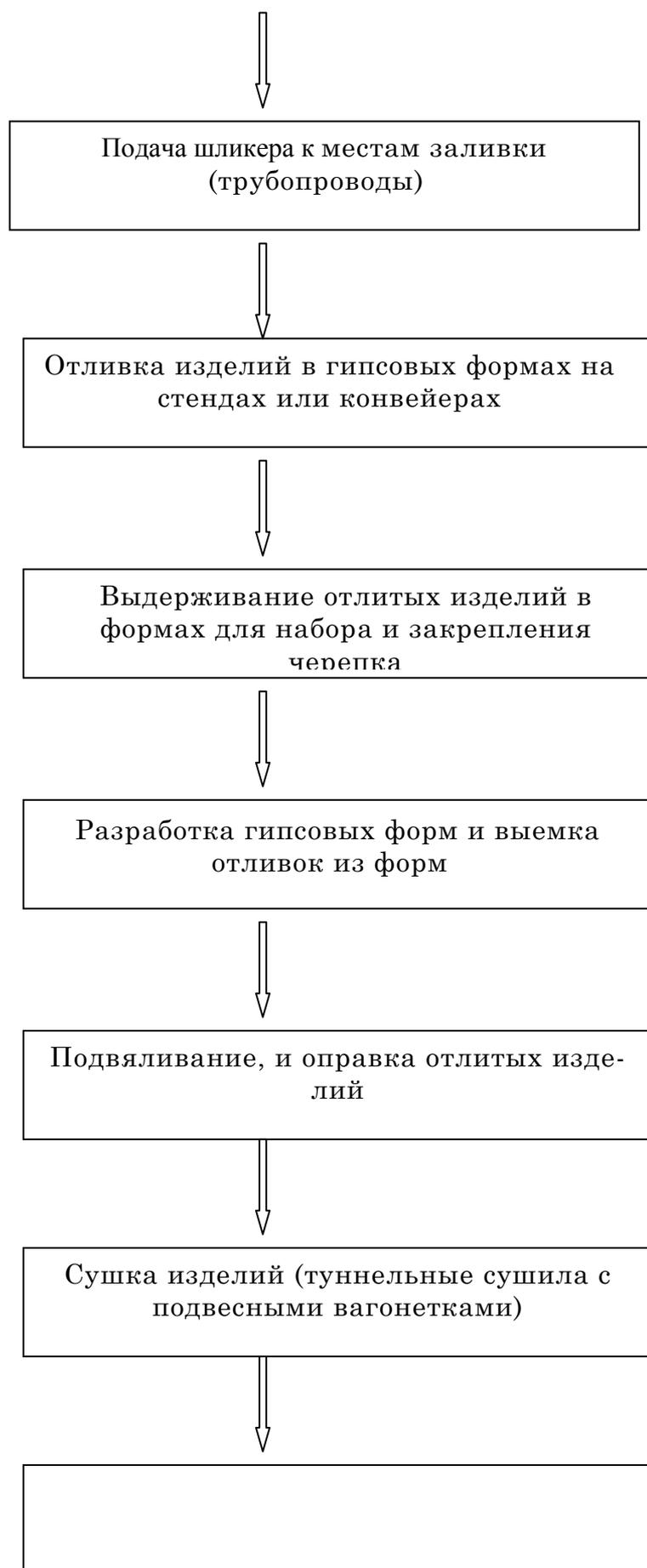
Электронно-микроскопические снимки глазури показали наличие ликвационных явлений, в частности каркасного типа. Полученные глазурные покрытия характеризуются высокой белизной и блеском.

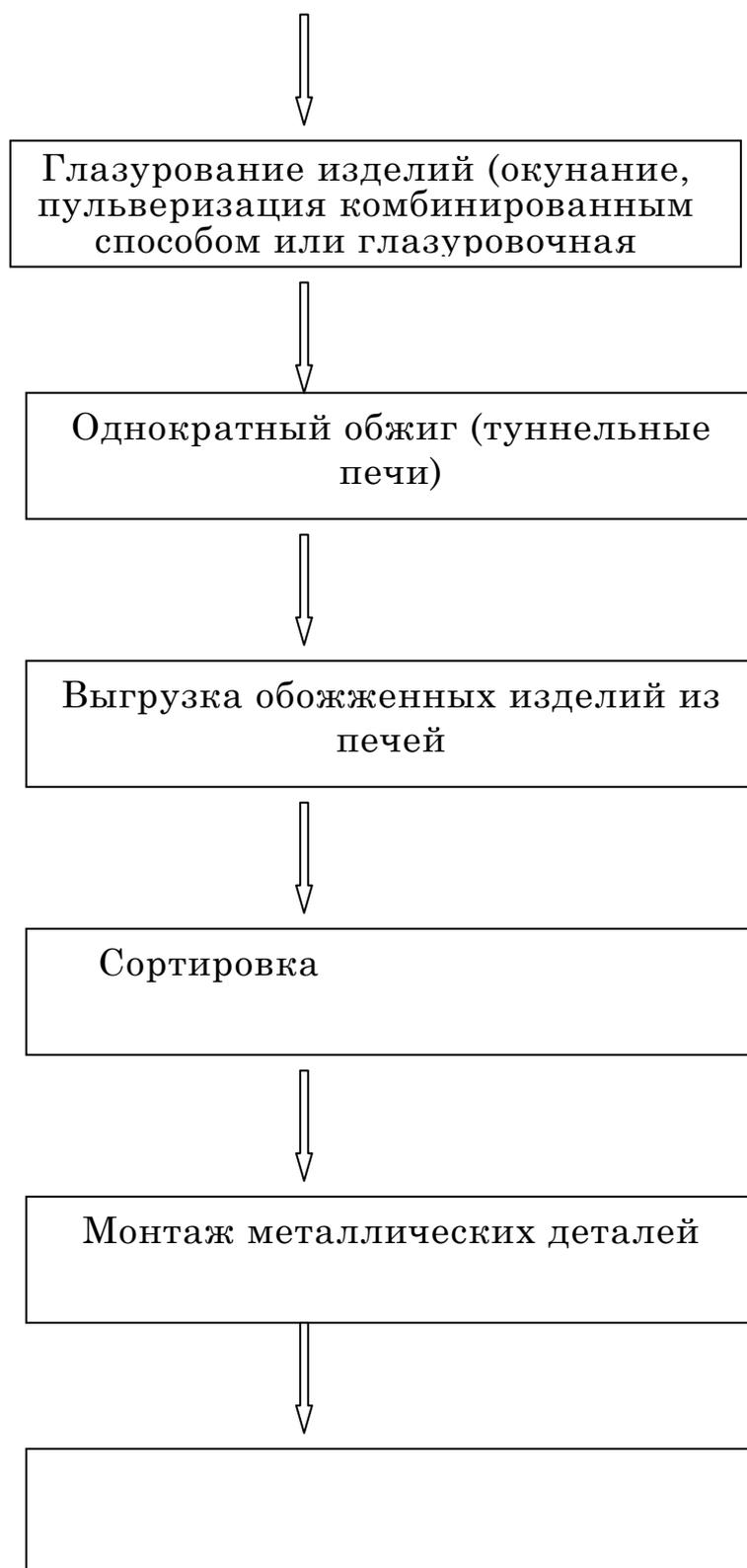
#### 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ САНИТАРНОГО ФАЯНСА

Технология получения санитарного фаянса представлена на нижеприведенной схеме.









## ВЫВОДЫ

По диссертационной работе сделаны следующие выводы.

1. На основе анализа литературных данных выбраны местные сырьевые материалы для фаянсовой массы и глазурного покрытия – вторичный ангренский каолин, полевой шпат Лолабулакского месторождения, кварцевый песок месторождения Кермина, ангренский первичный обогащенный каолин марки АКС-78.
2. Разработана оптимальная керамическая масса для санитарного фаянса следующего состава (% масс.): ангренский вторичный каолин =70; кварцевый песок Кермина – 20; полевой шпат месторождения Лолабулак – 10.
3. Определены технологические и физико-технические свойства фаянсовой массы и изделий: температура обжига - 1250-1280°C; усадка – 12,4 %; водопоглощение -9 % ; прочность на изгиб – 24 МПа ; коэффициент термического линейного расширения -  $7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.
4. Разработано глазурное покрытие для санитарного фаянса, оптимальный состав которого содержит (% масс.): каолин – 4; полевой шпат -34; кварцевый песок – 25; доломит – 20; цирконовый концентрат – 17.
5. Исследована структура санитарного фаянса и глазурного покрытия методами рентгенографии и электронной микроскопии. Установлены основные фазовые составляющие фаянса – муллит, кварц и стеклофаза.
6. Разработана технологическая схема производства санитарно-фаянсовых изделий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И. А. Наш путь – углубление демократических реформ и последовательное продолжение модернизации страны. Доклад 2011.
2. Химическая Технология керамики и огнеупоров / Под общей редакцией Будников П.П. и Полубояринова Д.Н.. М., Изд-во литературы по строительству. М., 1972. 552. с.
3. Мороз И.И. Технология фарфорофаянсовых изделий. -М.: Стройиздат. 1984.
4. Технология фарфорового и фаянсового производства / Под общей редакцией Булавина И.А.. - М.: Легкая индустрия. 1975. 448 с.
5. Августиник А.И. Керамика. -Л.: Строй издат., 1975. - 59 с.
6. Гузман И.Я. Химическая технология тонкой керамики – М.: Высшая школа, 1985. – 214 с.
7. Мороз И.И., Комская М.С., Олейникова Л.Л. Справочник по фарфорофаянсовой промышленности. - М: Т.2. Легкая индустрия 1980. - 352 с.
8. Кривенко Ю.Н., Боднар В.И. Разрез «Ангренский»-уникальное каолино-угольное месторождение // Горный Вестник Узбекистана. №1, 2008, 10-14 с.
9. Каталог каолинов. Узбекско-Германское совместное предприятие «Каолин» Республика Узбекистан.
10. Ахмурзаева З.К., Алимжанов Ж.Ш. Состав и свойства Ангренского первичного каолина Марки АКТ-10. Труды научно-технической конференции магистрантов «Умидли кимёгарлар-2007». Тошкент 2008, 46-48 с.
11. Чоп М.Ю., Чоп Ю.И., Волков А.С., Аршинников И.В. Керамическая масса. А.С. 1627535 СССР МКИ5 С04 В 33/00.;Треста промстройматериалов Киев горисполкома. - №4424004/33; Заявл. 12.05.88. Опубл. 15.02.91.Бюл. №6.

12. Эминов А.М., Абдурахманов А.К. О механизме образования структуры шлакосодержащего керамического материала // Узбекский химический журнал 1997. №6. 7-10 с.
13. Козырев В.В. Комплексное керамическое сырье // Стекло и керамика. 1974, № 6, с.24-26.
14. Fujii Ки др. «Bull Geol.Sur.Jap.», 1971, № 9. V. Tsukawaku. № 7.
15. industrial Minerals», 1968, №12, с.9-11.
16. Курилина М.И., Попильский Р.Я., Павлов В.Ф. Использование комбинированных плавней для спекания плиток при скоростном обжиге // Стекло и керамика. М.: 1974, № 6. -С. 26-27.
17. Гальперина М.К., Тарантул Н.П. Керамические плитки из пиррофиллите здержающих масс для внутренней облицовки стен // Стекло и керамика. М:№19,-С.7-8.
18. Акопян Р.В и др. // Трахилипариты - сырье для керамики. М.: Стекло и керамика 1988, №8, -с.22-23.
19. Димова Т., Бозаджиев Л., Георгиева Г. Использование отходов обработки мрамора в производстве фаянсовых плиток // Стекло и керамика. 1988, №11,-С30-31.
20. Исматов А.А., Кадирова Д.С., Шарипов Д., Абдусатторов Ё.Ш. Состояние и перспективы развития производства кислотоупорных материалов. В сб. Технологии переработки местного сырья и продуктов. Т., 2008, с. 209-211:
21. Дятлова Е.М., Левицкий И.А., Тижкова В.В., Киселева В.Г. Использование отходов электронного производства для получения декоративной керамики. // Стекло и керамика. -1991, -№3. -С.5-6.)
22. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Голованова С.П., Ратыкова В.П., Вильбицкая Н.А. Эффективная технология фаянсовых изделий при использовании кальцийсодержащих отходов. // Стекло и керамика. - 1999. - №9.
23. Левицкий И.А., Бирюк В.А. Глазурованные майоликовые изделия однократного обжига. Стекло и керамика. 2000.№12. с.27-28.

24. Абдурахманов А.К., Эминов А.М., Масленникова Г.Н. Стадии процесса формирования структуры керамики в присутствии добавок// Стекло и керамика. - 2000. - №10. - С. 21-23.
25. Мухамеджанова М.Т., Иркаходжаева А.П., Сиражиддинов Н.А. и др. Керамическая масса для изготовления майоликовых изделий. А.С. 1599345 СССР. МКИ5 с 04 В 33/00.
26. Юсупов. М.Ю., Ахмедов Ф.Ш. «Особенности фазового состава и свойства риолита Ангрэнского месторождения» Издательство вузов. Химия и химическая технология. №41990. с. 33
27. Замена кварца и полевого шпата серицитовым пиррофиллитом в фарфоро-фаянсовых изделиях. Replacement of quartz and potash feldspar with sericitic pyrophyllite in whiteware compositions / Prasad C.S., Maiti K.N., Venudopal R. // Interceram.-1991.-40, №2, -С.94-98).
28. 205119 БИ№36 27.12.95 Фарфоровая масса. С04 В 33/24 i i
29. Маърупов Р.Д. и др. Керамические массы с применением отходов флюортообогащительной фабрики. Стекло и керамика - 1991. №9 с.21-22
30. Алимжанова Ж.И., Кадырова Д.С., Юсупова М.Н., Алимжанов Ж.Ш. каолины Ангрэнского месторождения - эффективное сырьё для получения фаянсовых изделий. Горный вестник Узбекистана, №1, 2008, 31-34 с.
31. Алимжанова Ж.И., Шамуратова Ш.М., Алимжанов Ж.Ш. Использование Ангрэнских каолинов для мягкого фаянса художественно-бытового назначения. Горный вестник Узбекистана, №3, 2008, 23-24 с.
32. Мкртчян Р.В. Низкотемпературный полевошпатовый фаянс. В сб. Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. Т-1., 2006.195-196 с.
33. Мухамеджанова М.Т., Джалилов А.Т. Железосодержащие флотоотходы в производстве строительной керамики. В сб. Современные технологий переработки местного сырья и продуктов. Т-1., 2006, 202-203 с.

34. Исмаатов А.А., Файзиев Ш.О., Ирматова Ш.К. В сб. Технологии переработки местного сырья и продуктов. Т., 2008, 205-207 с
35. Алимжанова Ж.Ш., Ходжаев Н.Т., Алимжанова Ж.И. Далолит Сыпкинского проявления-ценное сырьё для получения художественно-бытового фаянса. В кн. «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» Т. 2006, 180-182 с.
36. <http://www.horss.ru/item.php?s=6002>
37. <http://www.horrs.ru.h2sub.php?s=1>
38. Закусило В.Л., Богуславский В.Д., Олейникова Л.Л., Коваленко Ю.Г., Полщук А.Е. Производство плоских фарфоровых изделий из низкотемпературных масс по фаянсовой технологии // Стекло и керамика. 1988, №11. - с.18-19.
39. Лучка М.Х., Скрипко В.Я., Быкорез Е.И., Кукушкина Г.Н., Сидеренко А.И. Интенсификация сушки фарфоровых и фаянсовых изделий // Стекло и керамика -с.25-26
40. Груздева Т.П., Блинов А.С., Вериллов В.Т., Черняк Л.П., Зайонц Р.М.. Применение электромагнитной обработки воды в производстве керамических изделий // Стекло и керамика. 1975, №5, с.24-26.
41. Дерягин Б.В., Чураев Н.В.. Новые свойства жидкостей М.: Наука, 1971.
42. Ященко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Голованова С.П. и др. Интенсификация спекания кальцийсодержащих керамических масс // Стекло и керамика. 2000. №9.с.32-33.
43. Савенков Р.П., Рябова М.В. Изменение способа корректировки состава фаянсовой массы. Рацпредложение №192 / Фарфоро-фаянсовая промышленность отечественный производственный опыт. М.: 1985, Вып.7., с.9.
44. Микроволновая сушка литых изделий: из лаборатории в производство. Mikrowellentrocknung von Gießware Vom Labor in die Fabrikation /Freed В.А. // Keram.Z.-1990.-42, №10. -С.743-744).

45. Сафиев Х., Мирасиев Б., Запольский А.К. Кислотные методы комплексной переработки нефелиновых сиенитовых месторождения Тад.ССР.// Кислотные методы комплексного переработке алюмосиликатного сырья. Тез. докл. Всесоюзного совещания АН СССР. Кол. науч. центр. Ин-т химии и тех. Редких эл. и минералов. Сырья.-Апатиты. 1990,-с. 16-17.
46. Сухой помол и гранулирования фарфоровых масс // *Keram. Z.*-1991. - С. 43.
47. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
48. WWW-МИНКРИСТ (2007). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов // <http://database.iem.ac.ru/mincris>.
49. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наук, 1969. - 269 с.
50. Иванова В.П., Касотов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. – Л.: Недра, 1974. - 254 с.
51. Применение электронного микроскопа для исследования стекла. – М.-Л.: Изд. МГУ, 1955. – 316 с.
52. Павлушкин Н.М., Септюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Высшая школа, 1970. - 510 с.
53. Артамонова Т.И. Практикум по технологии стекла и ситаллов. –М.: Высшая школа, 1996. – 364 с.
54. Юнусов М.Ю., Ильганаев В.Б., Исматов А.А. Мало- и многожелезистые оксидные стекла. – Ташкент: Узбекистан, 1991. – 167 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ