

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

**Г. К. Воронов,
О. В. Бабіч**

ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ОДЕРЖАННЯ
ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм
навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2026

УДК 666.3-1(072)

Воронов Г. К. Теорія та практика одержання хімічних речовин і матеріалів : конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія / Г. К. Воронов, О. В. Бабіч ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2026. – 163 с.

Автори:

канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов,
канд. техн. наук, доц. О. В. Бабіч

Рецензент

О. В. Саввова, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 5 від 15.11.2024*

© Г. К. Воронов, О. В. Бабіч, 2026
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМІЧНИХ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	6
Тема 1.1 Історія та розвиток архітектурно-будівельної кераміки	6
Тема 1.2 Загальна класифікація та характеристика керамічних матеріалів.....	8
2 ОСНОВНА СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	13
Тема 2.1 Глинисті матеріали: склад та характеристика.....	13
2.1.1 Утворення глин, їхня класифікація.....	14
2.1.2 Мінералогічний, хімічний і гранулометричний склади глин.....	14
2.1.3 Класифікація глинистої сировини за хімічним складом.....	18
Тема 2.2 Кремнеземна сировина.....	23
Тема 2.3 Польовошпатова сировина та її замітники.....	25
Тема 2.4 Карбонатна сировина.....	28
Тема 2.5 Інші природні матеріали.....	30
Тема 2.6 Штучні сировинні компоненти.....	32
Тема 2.7 Технологічні зв'язки.....	34
2.7.1 Основні типи водорозчинних органічних зв'язок.....	35
2.7.2 Основні типи твердих органічних зв'язок.....	37
2.7.3 Інші технологічні речовини.....	38
Тема 2.8 Техногенна сировина.....	39
3 ЗАГАЛЬНА ПОСЛІДОВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	40
Тема 3.1 Зерновий склад сировинних компонентів.....	44
Тема 3.2 Процеси подрібнення матеріалів.....	49
Тема 3.3 Підготовка керамічних мас.....	53
Тема 3.4 Процеси формування керамічних напівфабрикатів.....	58
Тема 3.5 Пресування порошкоподібних мас.....	60
Тема 3.6 Пластичне формування.....	67

Тема 3.7 Лиття керамічних напівфабрикатів з рідких мас.....	71
Тема 3.8 Сушіння керамічних напівфабрикатів.....	76
Тема 3.9 Випал керамічних матеріалів.....	79
Тема 3.10 Додаткові процеси обробки керамічних виробів.....	88
4 ВИРОБНИЦТВО ВОГНЕТРИВІВ.....	91
Тема 4.1 Класифікація вогнетривких матеріалів.....	91
Тема 4.2 Технічні вимоги до вогнетривів.....	93
Тема 4.3 Виробництво і основні види формованих вогнетривких матеріалів.....	98
Тема 4.4 Теплоізоляційні матеріали.....	108
5 ВИРОБНИЦТВО СКЛОМАТЕРІАЛІВ.....	116
Тема 5.1 Класифікація скла та скломатеріалів.....	116
Тема 5.2 Основна сировина для виробництва скла.....	124
Тема 5.3 Технологічні процеси виробництва скловиробів різних типів.....	133
Тема 5.4 Спеціальні види архітектурно-будівельного скла.....	149
Тема 5.5 Захисні неорганічні тугоплавкі покриття. Склоемалі та технологія емалювання металів.....	150
6 ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ОДЕРЖАННЯ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ.....	155
Тема 6.1 Розрахунок собівартості	156
Тема 6.2 Розрахунок економічного ефекту.....	161
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	162

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Теорія та практика одержання хімічних речовин та матеріалів» розроблений для здобувачів, які навчаються за спеціальністю G1 – Хімічні технології та інженерія.

Метою курсу є підготовка фахівців у сфері технології матеріалів на основі кераміки та скла, які аналізують найважливіші характеристики, застосовують знання про властивості та володіють методикою розробки складів, знаннями щодо особливостей технології виробництва виробів та економічного обґрунтування одержання хімічних речовин і матеріалів.

Конспект лекцій має на меті допомогти здобувачу у вивченні дисципліни, показати значення і особливості керамічних матеріалів; познайомити з основними видами сировинних матеріалів та основними властивостями виробів з кераміки і методами їх визначення; дати знання про технологічні процеси виробництва архітектурно-будівельних матеріалів, виробів і конструкцій з кераміки та скла й економічного обґрунтування.

1 КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМІЧНИХ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 1.1 Історія та розвиток архітектурно-будівельної кераміки

Кераміка – збірна назва широкої групи штучних кам'яних матеріалів, одержуваних формуванням із глини із мінеральними і органічними домішками з наступним сушінням і випалюванням. Слово «кераміка» міцно і давно увійшло в нашу мову, проте необхідно зазначити, що воно іноземного походження. Походження самого слова «кераміка» має кілька версій. Згідно з однією з них, слово «кераміка» бере свій початок з Греції. Грецьке слово «keramos» означає мистецтво виготовлення виробів з глини, або глиняний посуд. З огляду на це під технологією кераміки тривалий час розуміли науку про методи виробництва з глинистої сировини виробів із заданими властивостями. Але за останні роки це поняття набуло більш широкого тлумачення, оскільки стали широко застосовувати іншу мінеральну (неглинисту) сировину. І поняття технології кераміки розширилося до науки про методи виробництва виробів з мінеральної сировини шляхом їх формування, сушіння і надання їм каменеподібних властивостей за допомогою спікання за високих температур. Більш того, методи керамічної технології отримали застосування для виготовлення деяких деталей з металевих порошків, в зв'язку з чим порошкову металургію називають часто металокерамікою.

Керамічні вироби з давніх-давен отримували випалюванням глини або їхніх сумішей з певними мінеральними домішками. Археологічні розкопки показують, що керамічні вироби виготовляються людиною з епохи неоліту. Оскільки глини вельми поширені в природі, гончарне ремесло широко і часто незалежно розвивалося в різних частинах світу, відносно легко запозичувалося і розповсюджувалося. Цьому сприяли також висока міцність, довговічність і декоративність кераміки.

Сьогодні керамічні матеріали і вироби використовують для зведення стін (цегла, керамічний камінь) і покриттів будівель (черепиця), облицювання підлоги, стін, фасадів, кладки печей і димарів, влаштування каналізації і дренажу, для санітарно-гігієнічних та інших цілей. Посуд з порцеляни і фаянсу незважаючи на жорстку конкуренцію з дешевим пластиковим посудом досі залишається найбільш поширеним і широко вживаним. Виключне багатство архітектурно-художніх можливостей

кераміки дозволяє використовувати її для виготовлення художніх виробів і архітектурного оздоблення будівель.

Розвиток науки і техніки, нових галузей промисловості, таких як авіаційна, космічна, ядерна енергетика, висувають усе жорсткіші вимоги до застосовуваних матеріалів.

На сьогодні затребувані принципово нові високоміцні, корозійностійкі матеріали з широким діапазоном технічних характеристик, здатні працювати за високих температур, в агресивних середовищах, в екстремальних умовах надвисоких тисків, сильних електричних полів, підвищеної радіації та інших навантажень.

Такі матеріали з унікальними властивостями отримані на основі технічної кераміки. Це найновіший напрямок в керамічній технології. Перші вироби технічного призначення (керамічні електроізолятори) були виготовлені на початку XX століття. Активний розвиток виробництва технічної кераміки отримало у 1950–1960 рр. минулого століття і на сьогодні стрімко вдосконалюється і розширюється. Більше 80 % виробництва технічної кераміки припадає на частку двох країн – США і Японії, де щорічно виділяються великі кошти на проведення наукових досліджень в цьому напрямку і організацію випуску нових технічних матеріалів і виробів.

Важко назвати яку-небудь сферу техніки чи галузь промисловості, де б сьогодні не застосовувалася технічна кераміка. Технічна кераміка використовується для футерування високотемпературних установок, деякі її види мають вогнетривкість близько 4 000 °С.

Завдяки високим показникам міцності, твердості, зносостійкості вироби з технічної кераміки знаходять широке застосування в авіаційній, космічній, машинобудівній та інших галузях промисловості. Це лопаті турбін, сопла реактивних двигунів, антенні обтічники ракет і обшивки космічних кораблів, деталі двигунів внутрішнього згоряння, ріжучий інструмент тощо. Хімічна стійкість технічної кераміки робить її незалежною для виробництва реакторів, каталізаторів, корозійностійких деталей.

Прозора технічна кераміка застосовується для високотемпературних оптичних лінз, лазерних пристроїв, електрооптичних поляризаторів.

Кераміка володіє широким діапазоном електрофізичних характеристик, тому на основі технічних керамічних матеріалів виготовляються конденсатори, резистори, підкладки для інтегральних

схем, хімічні і фізичні сенсори, п'єзоелементи, магнітні пристрої та інші компоненти електронної техніки.

У ядерній енергетиці технічна кераміка знаходить застосування в якості радіаційного захисту, тепловідвідних елементів і навіть ядерного палива.

В останні роки кераміка активно впроваджується в медицину. З неї виготовляють фільтри для лікарських препаратів, інертні і біоактивні керамічні імпланти для внутрішніх протезів в ортопедичній і стоматологічній практиці.

Тема 1.2 Загальна класифікація та характеристика керамічних матеріалів

Керамічні вироби класифікують за структурою, ступенем спечення, станом поверхні та призначенням.

За структурою спеченої керамічної маси розрізняють *грубу і тонку* кераміку. Вироби, що мають у зламі грубозернисту будову, належать до *грубої* кераміки. Вироби з тонкозернистою будовою становлять клас *тонкої* кераміки. Вони мають щільну монолітну структуру і рівномірно забарвлені.

За ступенем спеченості керамічні матеріали поділяються таким чином:

1. *Поруваті* мають водопоглинання понад 5 %.
2. *Щільні* (ті, що спеклися) мають водопоглинання не більше ніж 5 %, їх ще називають кам'яно-керамічними.

Поруваті матеріали можуть вбирати від 5 % до 20 % води за масою або 12–35 % за обсягом. За необхідності їх вкривають глазур'ю або ангобами. Щільні не пропускають воду. Вони можуть бути неглазурованими і глазурованими. Щільні керамічні вироби видають під час удару чистий звук, який довго не згасає; поруваті – глухий звук, який швидко згасає.

За станом поверхні керамічні матеріали бувають *глазурованими або ангобованими і неглазурованими*. **За призначенням** всі керамічні матеріали і вироби ділять на такі види:

- *стінові* (цегла будівельна звичайна, цегла, каміння пустотіле і поруваті, великі пустотілі блоки);
- *для зовнішнього облицювання* (цегла лицьова і камінь облицювальний, фасадні плитки, теракотові плити, килимова мозаїка);

- для внутрішнього облицювання (глазуровані плитки, вбудовані деталі, плитки для підлоги);
- покрівельні (черепиця);
- санітарно-технічні вироби (умивальні столи, раковини, унітази, зливні бачки тощо);
- дорожні (клінкерна цегла);
- вироби для підземних комунікацій (труби каналізаційні та дренажні);
- керамічні вироби спеціального призначення (теплоізоляційні, кислототривкі, вогнетривкі).

Особливе місце в класифікації керамічних матеріалів і виробів займає архітектурно-художня кераміка. Вона призначена для дизайну будівель, художнього оформлення інтер'єрів, переходів, тротуарів, виставкових павільйонів, парків і садів.

Основні традиційні види архітектурно-художньої кераміки: теракота, майоліка, фаянс, фарфор, керамічний камінь.

Теракота (італ. «terra cotta» – обпалена земля) становить неглазурований поруватий керамічний матеріал з кольоровим відтінком. Для теракоти характерна гамма відтінків від блідо-рожевого, жовтуватого-кремового і сірого до цегляно-червоного, іноді вишневого. Забарвлення залежить від кількості домішок заліза у вихідній масі. Теракота знаходить широке застосування у виробках будівельного, побутового і художнього призначення (стінові матеріали, архітектурні деталі, фігурні частини архітектурного оздоблення, фасадні плитки, кахлі, вази, садово-паркова скульптура).

Майоліка – колишня назва острова Майорка (*Majolika*), звідки ввозилася в Італію іспано-мавританська глазурована кераміка). У XIV–XV ст. так називалася будь-яка глазурована кераміка, але в сучасному декоративно-художньому мистецтві майолікою називають фаянсові вироби з білим або кольоровим відтінком, розписані фарбами по свіжій, ще не обпаленій глазури. Майоліка – поруватий матеріал з гладкою або рельєфною поверхнею, вкритий глазур'ю. Застосовується для виготовлення побутових та художніх виробів (глечиків, ваз, статуеток), а також для архітектурно-художнього оформлення інтер'єрів.

Фаянс (італійське місто Фаєнца – один з центрів виробництва глазурованої кераміки) – твердий дрібнопоруватий матеріал білого кольору, відрізняється від порцеляни непрозорістю і великим

водопоглиненням (від 5 % до 12 %), через що його вкривають глазур'ю. Фаянс не просвічує. Застосовується у виробництві облицювальної плитки і посуду, декоративних і санітарно-технічних виробів (поряд з порцеляною та напівпорцеляною). За своїми технічними, а також гігієнічними властивостями фаянс значно поступається фарфору, його вартість значно нижче останнього.

Напівпорцеляна – тонкокерамічний матеріал, який займає за складом і своїми основними властивостями середнє положення між порцеляною та фаянсом. Він характеризується високою щільністю та майже зовсім не просвічує. З напівпорцеляни виготовляють різний посуд і санітарно-технічні вироби.

Фарфор (Порцеляна) – білий щільний спечений, непроникний для рідин і газів (навіть в неглазурованому вигляді) керамічний матеріал з раковистим зломом. Фарфор просвічує в тонких шарах. Легкі удари дерев'яною паличкою по краю фарфорового виробу викликають чисте і тривале звучання. Він характеризується високою механічною міцністю, термо- і хімічною стійкістю, не має відкритої поруватості. Його водопоглинення менше 0,5 %. Застосовується для виготовлення санітарно-технічної, побутової та художньої кераміки. Порцелянові вироби санітарно-технічного призначення також вкривають глазур'ю для надання їм гладкості та підвищення санітарно-гігієнічних властивостей.

Керамічний камінь (кам'яна маса) – близький до фарфору щільний матеріал, відрізняється від останнього кольором (переважно сірий, коричневий) і непрозорістю. Цей матеріал має високу механічну міцність, стійкість до хімічних впливів і високу термостійкість. З кам'яної маси виготовляють вироби технічного призначення, зокрема хімічну апаратуру, кухонний посуд, декоративні вироби.

Стінові вироби – одні з найбільш давніх штучних будівельних матеріалів, їхній вік – понад 5 тис. років. Вони широко застосовуються для будівництва будівель і споруд різного призначення. До стінових матеріалів належать цегла та керамічні камені. З метою поліпшення теплоізоляційних властивостей, зниження маси, витрати сировини і палива цегла та камені випускаються з наскрізними або закритими порожнечами. На сьогодні порожнистість цегли досягає 41 %. Водопоглинення цегли і каменів складає 12–16 %. Для виробництва стінової кераміки в якості сировини використовуються переважно легко- і тугоплавкі глини, суглинки, а також глини з домішками карбонатів, вапняків і польовошпатових порід.

Фасадна кераміка – прекрасний облицювальний матеріал, має гарний зовнішній вигляд, довговічність, невисоку вартість. У будівництві найбільш поширена лицьова кераміка (цегла і камені), яка крім конструктивних виконує і декоративні функції. Фасадну кераміку випускають з природно пофарбованою лицьовою поверхнею або двошаровою. Лицьова поверхня може бути додатково вкрита глазур'ю, ангобом.

Вироби для підземних комунікацій. Дренажні труби застосовують під час меліоративних робіт для влаштування водовідвідних мереж, що знижують рівень ґрунтових вод в сільському господарстві, будівництві споруд та доріг. Для виробництва дренажних труб використовують переважно легкоплавкі глини, аналогічні використуваним у виробництві цегли. Як опіснювач використовують пісок, зневоднену глину, шамот; вигоряльними домішками слугують вугілля, паливні шлаки, тирса. Черепок труб поруватий із водопоглиненням, не більше 18 %. Каналізаційні труби призначені для транспортування стічних вод і рідких відходів виробництв у господарських і промислових каналізаційних мережах. Керамічний черепок труб щільний (водопоглинення не більше 9 %), хімічно стійкий і витримує внутрішній гідравлічний тиск не менше ніж 0,2 МПа. Основна сировина – тугоплавкі або вогнетривкі глини, як опіснювач використовують шамот, отриманий з тугоплавких глин.

Керамічна плитка. Керамічна плитка належить до тонкозернистих матеріалів. Залежно від призначення розділяється на плитки для настилу підлог, облицювання зовнішніх частин будівель і споруд, а також внутрішнього облицювання стін. Плитка для підлоги буває різної конфігурації і розмірів, її поверхня може бути гладкою, рифленою, орнаментованою, глазурувальною. Плитки розділяють за кольором – одноколірні і багатоколірні, мармуроподібні, килимово-візерункові. Фасадна плитка призначена для облицювання стін, цоколів, підземних переходів тощо. Розрізняється за розміром, кольором, фактурою поверхні. Вона повинна мати водопоглинення не більше 5–8 % і бути морозостійкою. Керамічна плитка для підлоги типу грес (керамічний граніт) відрізняється дуже високою міцністю у разі вигину (більше за 50 МПа), та морозостійкістю більше ніж 100 циклів. Плитка для внутрішнього облицювання стін використовується в житлових приміщеннях, торгових підприємствах, басейнах, лазнях, виробничих

цехах, лабораторіях, лікарнях тощо. Вона надзвичайно різноманітна за розмірами, формами, декором і відповідає вимогам сучасного дизайну приміщень.

Господарсько-побутова кераміка – це вироби, отримані з тонкозернистих мас. Її легко відрізнити за характером зламу (черепка). Тонку кераміку, зі свого боку, поділяють на порувату і щільну. До тонкої поруватої кераміки належать фаянс, напівпорцеляна, біла і кольорова майоліка, а до тонкої щільної кераміки – фарфор.

Вогнетриви – це формовані вироби і неформовані матеріали, що застосовуються для будівництва і футерування печей, топків та інших теплотехнічних установок, що працюють в умовах високих температур.

На відміну від інших керамічних матеріалів до вогнетривів висувається комплекс вимог, що забезпечують їхню надійну тривалу роботу в складних умовах служби. Крім вогнетривкості, яка повинна бути вище 1 580 °С, вони повинні мати хімічну і термічну стійкість, шлакостійкість, високу температуру початку деформації під навантаженням, певну величину теплопровідності.

Не існує вогнетривів, що рівномірно поєднують всі фізико-технічні властивості, необхідні для стійкої служби в будь-яких умовах. Тому виробляються численні різновиди вогнетривів. Для правильного вибору і ефективного використання вогнетривів у різних сферах необхідно мати чітке уявлення, з одного боку, про їх найважливіші властивості, а з іншого – про умови служби вогнетривів.

Всі відомі вогнетриви розподіляють за хіміко-мінералогічним складом. Ця класифікація є основною, інші класифікаційні ознаки є додатковими і характеризують окремі властивості виробів.

Технічна кераміка – наймолодший клас кераміки, який розвивається дуже швидко, а широко його застосовувати стали 30–40 років тому. По-перше, це високотемпературна кераміка, яка застосовується в техніці, де температура досягає 2 500–3 000 °С. Цей клас кераміки виготовляється з чистих оксидів, та безкисневих з'єднань (нітридів, карбідів, боридів). Вихідними компонентами для виробництва технічної кераміки є чисті хімічні речовини зі стабілізованим фазовим та хімічним складом.

Технічна кераміка класифікується за хіміко-мінералогічним складом, який визначає її властивості. До цього класу належить кераміка з високовогнетривких оксидів – тиглі для плавки чистих металів і сплавів, футерування високотемпературних печей, ізоляції термопар,

конструктивні деталі газових турбін і ракетних двигунів. Оксидну кераміку виготовляють на основі оксидів Al_2O_3 (корундова), ZrO_2 , BeO , MgO , CaO , SiO_2 , ThO_2 .

Існує кераміка з різним діапазоном електрофізичних характеристик. За цим діапазоном з керамікою не може зрівнятися жоден матеріал: серед кераміки можна знайти провідники, напівпровідники, ізолятори і діелектрики, сегнетоелектрики, п'єзоелектрики і навіть надпровідники. З кераміки виготовляються електричні конденсатори, п'єзоелементи (запальнички тощо).

Мулітова, мулліто-корундова, клиноенстатитова, форстеритова, кордієритова, цельзіанова, цирконієва, літійова, волластонітова кераміка складають клас матеріалів на основі силікатів і алюмосилікатів, які застосовуються в електроніці, радіо- і електротехніці, вакуумній техніці.

Окремим класом є керамічні матеріали медичного призначення – біоінертна і біоактивна кераміка, яка застосовується для фільтрації крові та вакцин, як заміник суглобів в стоматології та ортопедії. Біоактивна кераміка має сумісність з кістковою тканиною і може зростатися з кісткою, завдяки чому застосовується у щелепно-лицьовій хірургії.

2 ОСНОВНА СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 2.1 Глинисті матеріали: склад та характеристика

Всі сировинні матеріали, які використовуються у виробництві керамічних виробів, поділяються на основні та допоміжні. Основні сировинні матеріали, зі свого боку, поділяються на пластичні (глинисті) та непластичні. Глинистими матеріалами є каоліни, вогнетривкі, тугоплавкі і легкоплавкі глини, зокрема і пластифікувальні домішки – бентоніти. Неplastичні матеріали залежно від різновиду дії поділяють на спінюючі – шамот, що отримується шляхом випалення глин і каолінів, бій обпалених виробів, кварцовий пісок тощо; флюсувальні або плавні – польовий шпат або його замітники – пегматит, сієніт, тальк, доломіт, крейда тощо, а також вигоряльні та пластифікувальні, сполучні, пороутворювальні та іншого спеціального призначення.

2.1.1 Утворення глин, їхня класифікація

Глинами називають тонкодисперсні осадові гірські породи, що складаються переважно з гідроалюмосилікатних мінералів і здатні під час замішування водою утворювати легку деформувальну пластичну масу, яка зберігає надану їй форму, а після висихання і випалу набуває каменеподібного стану. Крім гідроалюмосилікатів у глинах наявні різні домішки.

Утворення глинистих мінералів пов'язано з тривалими складними геологічними процесами. Вважають, що утворенню гідроалюмосилікатів сприяли механічне вивітрювання гірських порід, біохімічне розкладання під впливом життєдіяльності «силікатних» бактерій і хімічний вплив гарячих розчинів фторидів, хлоридів, боридів, сірчистих та інших з'єднань.

Поряд з глинистими мінералами і кремнеземом у продуктах розкладання можуть міститися поташ, магнезит, гематит та інші мінерали, а також домішки материнських порід.

Продукти вивітрювання магматичних порід поділяють на **первинні (елювіальні)**, що знаходяться на місці утворення, і **вторинні (осадові)**, перенесені на інші місця. Серед вторинних родовищ розрізняють три види залежно від умов перенесення продуктів вивітрювання. Дощові й талі води, змивальні породи утворили **делювіальні родовища глин**, які розташовуються поблизу місцезнаходження материнської породи. Для них характерні нашарування, неоднорідний склад і наявність численних домішок.

Під час перенесення порід вітрами по околицям пустель утворилися **родовища лесоподібних глин**, які мають порувату будову і значну дисперсність (пилуваті). Унаслідок руху і танення льодовиків виникли **льодовикові родовища глин**, які характеризуються лінзоподібним заляганням і сильною засміченістю кам'янистими домішками.

Це пояснює різний характер будови глинистих мінералів, наявність у глинах численних і різноманітних домішок, а також неоднорідність складу глин не тільки різних районів, а й у межах одного родовища.

2.1.2 Мінералогічний, хімічний і гранулометричний склади глин

Властивості глинистих матеріалів визначаються їхнім мінералогічним (речовим), гранулометричним і хімічним складом.

Склад глинистих матеріалів впливає на їхні технологічні властивості – пластичність, зв'язність та в'язучу здатність, повітряне й вогневе осадження, вогнетривкість, температуру та інтервал спікання – й значною мірою визначає сфери можливого використання сировини (тонка або груба кераміка тощо).

Мінералогічний склад характеризується наявністю в глинистій сировині глиноутворювальних мінералів. Залежно від мінералогічного складу глин їх ділять на **мономінеральні** та **полімінеральні**. Крім істинно глинистих мінералів у глинах утримуються домішкові мінерали у вигляді залишків материнської породи, продуктів розкладання, розчинних солей.

Серед глинистих мінералів найбільш поширені каолінит, галуазит, монтморилоніт, гідрослюда, хлорит. Мінерали глин мають переважно шарувату (листову) будову. Відносно невелику групу становлять стрічкові глинисті мінерали. Залежно від переважання того чи іншого глинистого мінералу глини умовно поділяють на сім груп: *каолінітові, гідрослюдисті, монтморилонітові, гідрослюдисто-каолінітові, монтморилоніто-каолінітові, монтморилоніто-гідрослюдисті та полімінеральні*, що містять три та більше глинистих мінералів.

Каолінит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – один з найпоширеніших глинистих мінералів, неодмінна складова багатьох глин, а також особливо білий різновид – каоліну, в якому з гідроалюмосілікатів він поданий практично як єдиний. Каолінітові глини переважно білі, м'які, пластичні, щільні, вогнетривкі, погано приєднують воду під час зволоження і легко віддають її під час сушіння.

Галуазит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – мінерал, близький за складом до каолініту. Глини, що містять галуазит, досить пластичні, легше розпускаються у воді, ніж каолінітові глини, але у виробництві вважаються незручними, тому що малозв'язані та чутливі до сушіння.

Монтморилоніт ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – головна складова бентонітових глин. Монтморилонітові глини схильні до злипання, добре набухають у воді. Бентонітовим глинам монтморилоніт надає високі сорбційні властивості, пластичність і здатність до набухання під час зволоження.

Ілліт (гідрослюда, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Іллітові глини легкоплавкі (вогнетривкість 1 100–1 150 °C), середньопластичні, чутливі до сушіння; є основною сировиною у виробництві цегли, черепиці, а деякі – у виробництві керамзиту.

Хлорити $[Mg_{6-x-y}Fe_{+2y}Al_x(Si_{4-x})O_{10}(OH)_8]$ – слюдоподібні мінерали, що складаються зі слюдо- і бруситоподібних шарів, що чергуються. Глинисті хлорити тонкозернисті та погано окристалізовані. Зустрічаються вони завжди в суміші з іншими глинистими мінералами. За розміром частинок хлорити аналогічні іллітовим глинистим мінералам.

Змішаношарові мінерали утворюються внаслідок подібності шарів різних глинистих мінералів, що дає можливість багаторазового їх перешарування.

Домішки в глинах можуть бути тонкодисперсними та у вигляді грубих домішок, до яких належать зерна, крупніші за 0,5 мм (для будівельної кераміки зерна більші ніж 2 мм). В якості домішок в глинах наявні кварц, польові шпати, карбонати кальцію і магнію, залізисті мінерали, гіпс, розчинні солі – сульфати та хлориди, органічні речовини.

Кварц – найбільш поширена домішка більшості глин – входить до їхнього складу у кількості від декількох відсотків до 60 % і більше. Кварцові домішки зменшують пластичність і сполучну здатність глини, погіршуючи її формувальні властивості. Тонкозернистий кварцовий пил (шлюф) до того ж сильно підвищує чутливість глин до сушіння.

Крупний кварцовий пісок покращує сушильні властивості глин, знижує їх усадку в сушінні й тому у виробництві цегли, черепиці, каналізаційних і дренажних труб є бажаним компонентом. За кількістю вільного кварцу глиниста сировина поділяється на три групи: з низьким (до 10 %), середнім (10–25 %) і високим (понад 25 %) вмістом.

Польовошпатові мінерали у вигляді залишків материнської породи містяться в глинах у порівняно невеликих кількостях, поводять себе як опіснювачі під час сушіння, сприяють спіканню глин, знижують температуру випалу і підвищують щільність і міцність виробів.

Карбонати кальцію та магнію часто містяться в глинах, особливо в низькоякісних, їхня кількість може досягати 25–30 %. Тонкодисперсні домішки карбонатів, розкладаючись під час випалювання до оксидів, підвищують поруватість виробів (для цегли, дренажних плиток це не шкідливо, а для облицювальних плиток навіть бажано) і дещо знижують їхню міцність. Великі домішки карбонатів особливо шкідливі, оскільки не встигнувши прореагувати під час випалювання з глинистими й іншими мінералами, залишаються після випалу у вигляді оксидів, які поглинають воду з атмосфери, утворюють гідроксиди та, збільшуючись в обсязі, можуть зруйнувати виріб (брак, який отримав назву «дутик»).

Зазвичай карбонати зменшують вогнетривкість і температурний інтервал спечених глин.

З'єднання заліза зустрічаються в глинах у вигляді піриту та марказиту (FeS_2), лімоніту $[\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, сидериту (FeCO_3), гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетиту (Fe_3O_4). У тонкодисперсному стані вони надають глині забарвлення від жовтої до слабко червоної, після випалу в окислювальному середовищі – від кремової та слабко бузкової до щільно-червоної, а у відновлювальному – до синьо-зеленуватої та за великого вмісту заліза навіть чорної. Домішки з'єднань заліза погіршують вогнетривкість глин. Наявність тонкодисперсних залізистих домішок у глинах сприятливо для виробів, яким необхідний товарний колір (будівельну цеглу), для щільноспечених виробів (каналізаційні труби, плитки для підлог), для керамзиту й аглопориту, під час отримання яких з'єднання заліза беруть участь у газоутворенні. Однак великий вміст залізистих домішок в глинах неприпустимо для вогнетривів і білих керамічних виробів (фарфор, фаянс, світла фасадна кераміка).

Гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) часто міститься в легкоплавких глинах у вигляді окремих і великих скупчень. Під час випалювання гіпс сплавляється з глиною в прозоре зелене скло у вигляді виплавок і тому є шкідливою домішкою.

Розчинні солі містяться у глинах у вигляді сульфатів, хлоридів, карбонатів Na, K, Ca у кількості від часток відсотка до 3 % і більше. Розчинні домішки, мігруючи під час сушіння з виробу на його поверхню, після випалу, утворюють висоли та вицвіти – білуваті нерівномірні полоси й плями, що важко видаляються і погіршують не тільки зовнішній вигляд виробу, але й зчеплення поверхні з будівельними розчинами. З'єднання Na та K є сильними плавнями, що зменшують вогнетривкість і температуру спікання глин.

Органічні речовини наявні в більшості глин у вигляді гумусових сполук, глино-органічних комплексів, дрібних вуглистих частинок, торфу, обвугленої деревини і надають їм забарвлення від сірого до чорного кольору. У разі значних кількостей (для вугілля, наприклад, більше 2 %) органічних домішок виявляється достатньо для підтримки температури випалу виробів без спалювання палива. Під час випалювання органічні речовини вигоряють, незначно підвищуючи поруватість виробів, а у разі швидкого підйому температури сприяють утворенню дефектів – чорної серцевини, прищів і надколів у глазурі, а також

спучуванню. Створення всередині виробів відновлювального середовища за рахунок обмеженого згоряння органічних домішок дає можливість у разі використання глин, що містять сполуки заліза, знизити температуру випалу.

З інших домішок, що зустрічаються в деяких глинах у досить великих кількостях, необхідно зазначити рутил (TiO_2) і слюди. Зміст рутилу в глинах рідко перевищує 1 %. За наявності сполук заліза рутил під час випалювання утворює ільменіт (FeTiO_3), який, зі свого боку, дає безперервні тверді розчини з Fe_2O_3 , що надає виробам забарвлення від жовтого до коричневого. Слюди, вміст яких зазвичай невеликий, зменшують зв'язність глин.

Вид і зміст глинистих мінералів і домішок визначають всі властивості глин. Зазвичай чим більше глинистого мінералу, тим вище пластичність, зв'язність глини, її усадка в сушці та часто під час випалювання, а також міцність випалених виробів.

2.1.3 Класифікація глинистої сировини за хімічним складом

Класифікація глинистої сировини за хімічним складом заснована на вмісті Al_2O_3 і оксидів-барвників (табл. 2.1).

Залежно від вмісту $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (на прожарену речовину) глини поділяють на п'ять груп: високоглиноземні ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ більше 45 %), високоосновні (38–45 %), основні (28–38 %), напівкислі (14–28 %) та кислі (менше 14 %).

За змістом оксидів-барвників глини поділяють на чотири групи: від дуже низького ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ не більше 1%) до високого вмісту (Fe_2O_3 понад 3 % і TiO_2 понад 2 %).

Знаючи хімічний склад глин, можна дати їм приблизну оцінку. Високий вміст Al_2O_3 свідчить про велику кількість глинистих мінералів, порівняльну чистоту сировини і підвищену вогнетривкість. Теоретично можливий максимальний вміст Al_2O_3 у каолініті становить 39,5 %. У природних каолінах і глинах глинозему завжди менше. Малий вміст Al_2O_3 за великої кількості SiO_2 може свідчити про записоченість сировини або про те, що глиноутворювальним мінералом є монтморилоніт, у чистих різновидах якого вміст Al_2O_3 коливається від 11 % до 25 %, а SiO_2 – від 48 % до 56 %.

Глини, що містять малу кількість Al_2O_3 і багато оксидів лужних і лужноземельних металів, є легкоплавкими і можуть бути використані лише оїу виробництві будівельної кераміки. Великий вміст Al_2O_3 у разі значної кількості оксидів лужних металів і невеликої кількості інших плавнів (CaO , MgO) обумовлює низьку температуру спікання, широкий інтервал спеченого стану і одночасно високу вогнетривкість глини. Така сировина особливо цінна, вона дозволяє виготовляти вироби різного призначення: фаянс, фарфор, хімічно-стійку кераміку, шамотні вогнетриви.

Хімічний склад глин значною мірою визначає їхню придатність для виробництва тих чи інших виробів. Зроблено спробу (діаграма А. І. Августініка) згрупувати глини за їхнім призначенням залежно від співвідношення основних оксидів (рис. 2.1).

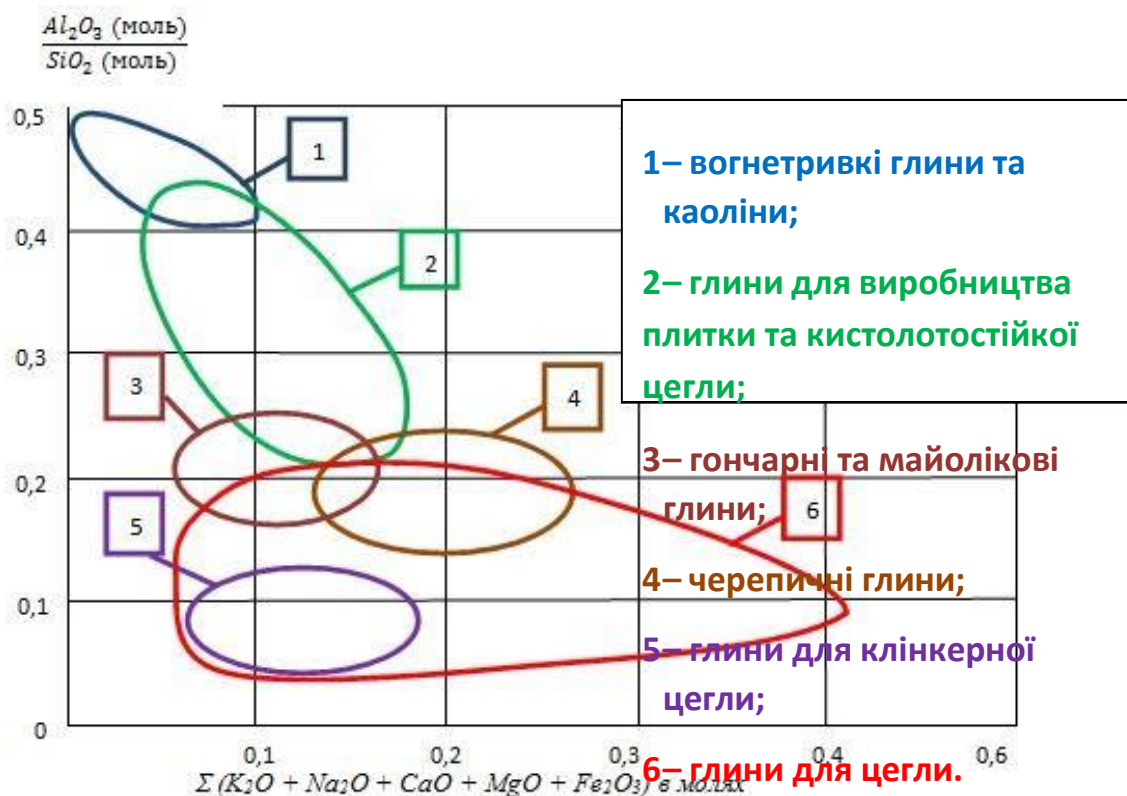


Рисунок 2.1 – Діаграма можливих сфер використання різних глин
А. І. Августініка

Діаграма дає орієнтовну оцінку можливих сфер використання різних глин. Деякі відомості діаграми застаріли. Наприклад, у виробництві плиток для підлог у зв'язку з переходом на нову технологію значно розширена сировинна база (орієнтація на місцеві глини), і тому тугоплавкі, порівняно чисті глини, як показано на діаграмі, використовують вкрай рідко.

Гранулометричний склад глин поряд з мінеральним і хімічним також є однією з найважливіших їхніх характеристик. За дисперсністю глинистої сировини орієнтовно оцінюють її водонепроникність, пластичність, зв'язність, ступінь спікання, засміченість домішками і, як наслідок, можливу сферу застосування (табл. 2.2).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад деяких глин України

№ з/п	Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %								Вогне- тривкість	
			В. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
1	Часів'ярська глина Донецької обл.		9,39	51,66	32,06	0,81	0,85	0,61	2,44	1,57	1 580 – 1 730	
2	Дружківська глина Донецької обл.		11,41	57,61	29,95	2,1	0,80	0,43	2,50	0,41	1 580 – 1 710	
3	Веселовська глина Донецької обл.		5,20	69,90	19,10	2,69	0,52	0,50	2,48	0,90	1 580 – 1 730	
4	Андріївська глина Донецької обл.	«Екстра»	11,00	60,00	34,00	1,50	0,50	0,60	2,10	0,55	1 710	
		«Прима»	10,00	60,00	30,00	2,55					1 710	
		«Граніт»	8,50	65,00	28,00	2,50				0,40	2,00	0,40
		«Керамік»	7,20	70,00	23,00	2,60		1 630				
		«Технік-1»	8,30	65,00	27,00	3,50		0,60	1 630			
		«Технік-2»	7,20	70,00	23,00	3,50		0,40	1 590			
5	Новорайська глина Донецької обл.	ДН-0	9,87	51,36	32,72	1,69	0,76	0,75	1,06	1,00	1 580 – 1 730	
		ДН-1	9,95	51,59	32,25	2,24	0,74	0,78	1,45			
		ДН-2	9,29	54,25	30,11	3,20	0,74	0,78	1,26	0,90		
		ДНПК-1	7,41	60,25	24,59	4,02	0,75	0,75	2,02	0,40		
6	Полозька глина Запорізької обл.	ПЛГ-1	12,96	49,30	34,46	2,23	0,15	0,19	0,33	0,30	1 610 – 1 730	
		ПЛГ-2	11,71	54,68	29,21	1,93	1,03	0,60	0,31	0,18		
		ПЛГ-3	10,90	57,00	27,94	2,08	1,08	0,38	0,28	0,21		
7	П'ятихатська глина Дніпропетровської обл.	ПГ-1	10,69	55,50	28,90	1,20	0,60	1,30	0,60	0,70	1 580 –	
		ПГ-2	12,22	56,20	28,40	1,00	0,90	1,00	0,40	0,30	1 750	

З огляду на те, що частинки глинистих мінералів переважно мають розмір менше 1–2 мкм, і, порівнюючи різні глини за змістом цієї фракції, можна з великою впевненістю сказати, що чим більше частинок менше за 1 мкм міститься в глинистій сировині, тим вона пластичніше, має велику водонепроникність, зв'язність і краще спікається.

Умовність належності до глинистої фракції частинок визначеного розміру викликає значні незручності через відмінності цих розмірів. У виробництві порцеляни та фаянсу глини зазвичай оцінюють за змістом шести фракцій (мкм): 1 000–250 мкм, 250–50 мкм, 50–10 мкм, 10–5 мкм, 5–1 мкм і менше 1 мкм, вважаючи глинистою речовиною тільки останню фракцію.

Таблиця 2.2 – Усереднений гранулометричний склад деяких глин

Масова доля (%) різних фракцій, мкм					Вогнетрив- кість, %	Пластич- ність	Температура спікання (до рівня водопогли- нання 2 %), °С
> 50	50–10	10–5	5–1	< 1			
Каолін просянівський збагачений (фарфор, фаянс, вогнетриви)							
2,6	12,2	11,8	36,7	36,7	1 770–1 790	Мала	1 370
Глина латненська ЛТ-1 (вогнетриви)							
2,5	4,1	8,8	16,8	67,8	1 740	Середня	1 200
Глина Часів'ярська ЧО (фарфор, фаянс, вогнетриви)							
0,1	0,3	9,0	12,0	78,6	1 710–1 750	Висока	1 100
Глина печорська (кислотостійкі вироби, фасадні та облицювальні плити, каналізаційні та дренажні труби)							
3,5	8,5	12,34	32,5	43,2	1 350–1 410	Помірна	1 050
Глина ліанозівська (керамзит)							
10,1	13,4	13,6	18,6	44,3	1 250–1 300	Помірна	Не спікається
Бентоніт огланлінський (для підвищення пластичності)							
–	0,30	7,2	10,4	82,1	1 300–1 410	Висока	1 100

Розміри глинистих частинок тісно пов'язані з мінералогічним складом. Наприклад, розміри частинок каолініту знаходяться в межах 0,001–0,003 мм і добре окристалізовані у вигляді гексагональних пластинок.

Каолін, як і каолінітові глини, зазвичай малопластичний, володіє зниженою зв'язністю і усадкою, поглинає малі кількості води. Мінерали ж монтморилонітової групи більш дисперсні, розміри їх часток часто менше 0,001 мм. На противагу каолініту вони здатні поглинати великі кількості води, дуже пластичні, інтенсивно набухають під час зволоження. Гідрослюди займають проміжне положення між зазначеними мінералами.

За змістом тонкодисперсних частинок глинисті мінерали поділяють на групи (табл. 2.3).

У виробництві стінових та інших виробів грубої будівельної кераміки використовують тричленну класифікацію, вважаючи частки менше за 5 мкм глинистою фракцією, від 5 мкм до 50 мкм – пилоподібною і від 50 мкм до 2 000 мкм – піщаною. Більші зерна (2 мм) належать до домішок. Зміст крупнозернистих домішок характеризується їхньою кількістю, розміром і видом. За кількістю розрізняють глинисту сировину з низьким вмістом домішок розміром більше за 0,5 мм (не більше за 1 %), з середнім (від 1 % до 5 %) і високим (більше за 5 %).

Таблиця 2.3 – Групи дисперсності глинистої сировини

Група глинистої сировини	Вміст часток, розмір, %	
	< 0,01 мм	< 0,001 мм
Високодисперсна	> 85	> 60
Середньодисперсна	60 – 85	40 – 60
Низькодисперсна	30 – 60	15 – 40
Грубодисперсна	< 30	< 15

За видом домішки бувають: кварцові, залізисті, карбонатні, гіпсові та органічні. Таким чином, мінеральний, хімічний і гранулометричний склади, які визначають технологічні властивості глин, відіграють головну роль під час їхнього вибору для конкретного виробництва.

Тема 2.2 Кремнеземна сировина

Основними різновидами природної кремнеземної сировини для різних керамічних виробництв є кварцит, кварц жильний, кварцовий пісок, трепел, діатоміт, маршалліт. Кварцові відходи під час відмулювання каолінів і сіштоф (відходи під час добування глинозему з каолінів та деяких глин) хоча і є кремнеземними, проте належать до техногенних матеріалів, ніж до природних.

Кремнезем є найпоширенішою речовиною в природі. Він слугує своєрідним структуроутворювальним компонентом у силікатних розплавах і склі, що утворюються під час випалювання керамічних виробів. У пірохімічних реакціях з іншими оксидами кремнезем має кислотний початок, утворюючи нові кристалічні фази. Під час використання кремнеземної сировини особливості виробництва

пов'язують, насамперед, з поліморфними перетвореннями кремнезему.

Кварцит – щільна тверда метаморфічна гірська порода, що складається переважно із зерен кварцу (95–100 % SiO_2). Основні домішки у кварциті – мусковіт, хлорит, гематит, графіт. За мікроструктурою кварцити поділяють на цементні, що становлять конгломерат кварцових зерен різної форми й розміру з аморфною кремнеземною речовиною в якості цементу, і кристалічні, що складаються з порівняно однорідних і великих зерен кварцу. Кварцит є основною сировиною у виробництві динасу.

Кварц жильний – магматична метасоматична гірська порода. Жильний кварц є сировиною для глазурі, оптичного скла і для виробництва виробів з плавленого кварцу.

Кварцовий пісок – пухке сипуче утворення, що складається з дрібних уламків і зерен. За складом піски можуть бути мономінеральні (тільки кварц) або містити домішки інших мінералів – халцедону, кременю, глини, польового шпату, слюди тощо. Чисті кварцові піски є основною сировиною для отримання непрозорого кварцового скла, поливом і ущільнювальними матеріалами у виробництві порцеляни та фаянсу, при цьому вони не повинні містити більше ніж 0,2 % оксиду заліза. Менш чисті піски застосовують в якості домішок у виробництві цегли, черепиці, плиток для підлог, дренажних труб тощо.

Трепел – найтонші (від 0,005 мм до 0,020 мм) слабкозв'язані зерна аморфного кремнезему (опалу) вулканічного походження; містить домішки глини та оксидів заліза. Використовується для виробництва теплоізоляційних виробів та компонентів сухих будівельних сумішей.

Діатоміт (кізельгур, гірська мука) – пухка порувата осадова гірська порода, утворена із залишків мікроскопічних панцирів діатомових водоростей і скелетів радіолярій, містить 75–90 % SiO_2 , до 5 % Al_2O_3 , до 7 % Fe_2O_3 і до 7 % оксидів лужних металів. Це тонкодисперсний, легкоплавкий і не дуже міцний матеріал. Призначення теж саме, що й у трепелу.

Маршаліт (борошнистий або пилоподібний кварц) – тонкозерниста пухка або слабкоущільнена осадова порода, що складається переважно з кварцу, іноді з домішкою халцедону.

Запаси кремнеземної сировини величезні. З родовищ вітчизняних кварцитів можна відзначити Овруцьке і Антонівське родовища. Високоякісні піски розташовуються переважно в Центральному районі

європейської частини України. У Донецькій області розташоване велике Авдіївське родовище, у Харківській – Новоселівське, Глібовське, Старовірівське. Численні родовища трепелів – Жиздринське, Добузьке, Інзенське, Ірбітське, Камішлівське. З родовищ діатомітів виділяється велике родовище в Кісатібі (Грузія). Ці піски можуть бути використані у виробництві тонкої будівельної і побутової кераміки. В інших областях є піски озалізовані, грубозернисті, які можна використовувати у виробництві грубої будівельної кераміки і бетонів. Хімічний склад деяких кремнеземних матеріалів наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристика кварцових пісків основних родовищ України

Назва сировини	Вміст компонентів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	В. п. п.
Пісок кварцовий Новоселівський	99,53	0,39	–	0,04	0,20	0,04	–	0,20
Пісок кварцовий Авдіївський	98,60	0,74	0,26	0,14	0,52	0,11	Сліди	0,37
Пісок кварцовий Ново-Михайлівський	98,65	0,46	–	–	0,07	0,05	–	0,77
Пісок кварцовий Глібовський	98,20	0,91	0,23	–	0,12	0,11	0,06	0,37
Пісок кварцовий Часів-Ярський	99,20	0,26	–	–	–	0,17	–	0,37
Пісок Рогащинського родовища	99,10	–	–	–	0,03	0,07	–	0,80
Пісок кварцовий Бабінецький	97,81	1,30	–	–	0,20	0,17	–	0,52

Тема 2.3 Польовошпатова сировина та її замітники

Польові шпати, що використовуються у виробництві керамічних виробів, призначені для зниження температур спікання і підвищення ступеня спікання різних мас і розтікання глазури, тобто вони є ефективними плавнями. Земна кора більш ніж на половину складається з польовошпатових порід, проте родовища для промислової розробки через наявність небажаних домішок дуже нечисленні та значною мірою вичерпані.

Польові шпати – калієвий ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – ортоклаз і мікроклін), натрієвий ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – альбіт) і кальцієвий ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – анортит) у вигляді чистих мінералів зустрічаються рідко. Крім калію і натрію, польові шпати іноді містять до 2–3 % рубідію і цезію (табл. 2.5). Домішки заліза, що ізоморфно заміщають атоми алюмінію, майже завжди наявні в складі польового шпату. Плавляться польові шпати по-різному: альбіт і анортит – конгруентно (без

розкладання), відповідно за 1118 °С і за 1550 °С, ортоклаз – інконгруентно (з розкладанням), приблизно з 1150 °С, з утворенням лейциту ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), що має температуру плавлення 1686 °С. Калієвий польовий шпат внаслідок цього в розплавленому стані має більшу в'язкість, ніж натрієвий, що зменшує деформацію виробів при випалюванні. Кальцієвий польовий шпат має високу температуру плавлення (1550 °С), що обмежує його застосування в якості плавня в технології кераміки.

Польові шпати зазвичай залягають у вигляді твердих розчинів ортоклазу з альбітом й альбіту з анортитом. Для фарфорового виробництва найкращою сировиною є калієво-натрієві шпати з переважанням ортоклазу (відношення K_2O/Na_2O не менше 2), оскільки, окрім невисокої температури плавлення характеризуються широким інтервалом розм'якшення. Натрієво-кальцієві польові шпати – плагіоклази – малопридатні у виробництві через короткий інтервал і високу температуру плавлення. У таблиці 2.6 наведена характеристика основних родовищ польовошпатової сировини України. Оскільки запаси чистих польових шпатів вельми обмежені, їх використовують переважно у виробництві порцеляни. На сьогодні як плавні застосовують також пегматити – природні суміші польового шпату з кварцом. Найбільше значення для керамічного виробництва мають гранітні пегматити, що містять 60–70 % польового шпату, 25–30 % кварцу, домішки слюди та інших мінералів.

Окрім польових шпатів і пегматитів як плавні використовують інші породи, у складі яких переважають алюмосилікати лужних металів: *нефелінові сієніти, граніти, альбітофіри, перліти* тощо.

Основні експлуатовані родовища нефелінових сієнітів, складаються з польового шпату (55–70 %), нефеліну ($K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) (близько 20 %) і кольорових мінералів. *Альбітофіри* – кварцево-польовошпатові породи, що плавляться в інтервалі 1250 – 1380 °С, можуть бути використані після збагачення у виробництві порцеляни. *Перліти* – дуже поширені породи у вигляді вулканічного скла, можуть бути використані як замітники польового шпату і як спучувальний матеріал для теплоізоляційних і термостійких виробів.

Таблиця 2.5 – Характеристика польовошпатової сировини України

№ з/п	Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %								Вільний кварц	
			В.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
1	Пегматит	Єлисейський	0,41– 0,68	74,28– 79,87	13,08– 15,49	0,38–1,00	0,47– 2,22	0,14– 0,41	3,57– 4,53	4,30– 4,31	30,52	
2		«Гірський»	1,12	73,70– 74,73	13,90– 16,20	0,42–0,80	0,56– 0,62	0,18– 0,56	5,40– 6,82	1,41– 2,92	29,66– 35,40	
3		Полонський	0,35	70,4	15,8	0,30	0,26	0,27	10,5	2,20	16,00	
4		«Балка великого табору»	1,17	71,43– 75,70	14,47– 14,85	0,34–0,86	0,82– 0,83	0,12– 0,60	3,94– 7,14	2,59– 4,92	25,70– 29,57	
5		Волновасько-Бердянський	0,42– 0,52	64,30– 68,40	19,91– 22,40	0,50–1,30	0,18– 0,76	0,55	7,60	13,30	8,70–9,87	
6		Маріупольський	0,12– 0,24	65,40– 67,60	18,10– 19,40	0,05–0,15	0,15– 0,33	–	7,40– 10,80	3,18– 5,82	3,35–4,22	
7		Новополтавський	0,77– 1,74	69,59– 70,72	15,49– 18,92	1,57–1,96	1,75– 1,94	0,43– 0,58	3,72– 4,16	3,50– 4,43	11,28– 28,67	
8		Грузливецький	0,64	71,96	16,88	0,40	0,36	–	5,58	4,17	21,71	
9		Лозуватський	кусовий	0,38	74,89	13,85	0,49	0,74	0,24	5,70	3,33	31,27
10			збагачений ПШМ	0,29	66,25	18,35	0,15	0,55	0,21	9,32	3,40	7,70
11			збагачений КПШМ	0,31	76,71	12,66	0,16	0,57	0,19	5,06	3,03	37,17
12		Тахтаєвський	збагачений	0,50– 1,00	71,34– 76,80	13,77– 15,46	0,25–0,37	0,07– 0,60	0,70– 1,72	2,82	4,67	27,87– 35,32
13			незбагачений	0,50	71,30	15,46	1,63	0,60	2,22	3,30	4,68	26,57
14	Польовий шпат флотаційний ПШФ		0,21	69,59	18,22	0,12	0,40	0,19	4,34	6,93	11,28	
15	Польовий шпат Токарівський		0,54– 0,84	75,10– 76,24	14,40– 14,60	0,23–0,53	0,46– 0,56	0,15	3,83– 6,07	2,88– 3,31	31,28– 36,71	
16	Петалітова руда Полохівська		Li ₂ O 1,25	74,80	15,10	0,16	0,37	0,09	2,80	3,55	36,14	

Тема 2.4 Карбонатна сировина

У виробництві кераміки широко застосовують карбонатні породи – крейду, мармур, вапняк, доломіт, магнезит – як плавні у плиткових масах і в складі полив. Крім того, доломіт – як основний компонент доломітових вогнетривів і як домішку в невеликих кількостях використовують у виробництві санітарно-будівельних виробів, а магнезит – як головну частину периклазових і периклазо-шпінельних вогнетривів.

Вапняки – осадові гірські породи білого або світло-сірого кольору, дуже тверді і щільні, складаються переважно з кальциту (CaCO_3) і деяких домішок (доломіт, кварц, глинисті мінерали, оксиди та інші сполуки заліза і марганцю, гіпс, фосфати, органічні речовини). Вапняки з домішкою глини до 25 % називають глинистими вапняками, а до 50 % – мергелями. Більш м'який і чистий різновид вапняку – природна крейда, що складається на 96–99 % з CaCO_3 . Карбонатна частина крейди складається переважно із залишків мікроорганізмів, порошковатого кальциту (в середньому 30–40 %) та кристалічного кальциту. Більш тверда метаморфічна карбонатна порода кристалічної будови – це мармур.

Доломіт – осадова порода, що складається переважно з мінералу доломіту $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$. Доломіти зі значними домішками кальциту (понад 50 %) називають доломітизованими вапняками. У природі доломіт зустрічається у вигляді крупно- (> 0,25 мм), середньо- (0,1–0,25 мм) та дрібнокристалічних (< 0,1 мм) агрегатів.

Магнезит – гірська порода, що складається майже виключно з кристалічного мінералу магнезиту (MgCO_3) білого кольору з сіруватим або жовтуватим відтінком. Кристалічний магнезит – продукт зміни вапняків або доломітів. Відомі й так звані аморфні (точніше, дрібнокристалічні) магнезити – продукти руйнування гідросилікатів чи силікатів магнію.

Під час нагрівання карбонати розкладаються: дисоціація CaCO_3 відбувається легко, і вже за 900 °С тиск пару досягає майже атмосферного тиску; розкладання магнезиту починається близько 350 °С і активно протікає вище за 640 °С; з доломіту за 735 °С необоротно утворюються MgO і твердий розчин $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{CaCO}_3$, близько 900 °С – MgO і CaO . Оксиди кальцію і магнію сприяють спіканню глинистих мас, виступаючи як плавні завдяки утворенню легкоплавких евтектик з

кремнеземом. При цьому MgO незначно знижує інтервал спеченого стану, а CaO – істотно, що може викликати деформацію виробів під час випалювання.

Вітерит (BaCO_3) містить 77,7 % BaO і 22,3% CO_2 . Під час нагрівання (811 °C) вітерит переходить в гексагональну форму, а потім (982 °C) у кубічну, яка плавиться за температури 1 740 °C. Його застосовують для виробництва глазури в якості часткового або повного замітника свинцевих з'єднань, для виготовлення емалевих фрит, цельзіанової кераміки, а також різних видів конденсаторної кераміки. У природі зустрічається рідко, зазвичай у вигляді суцільних кристалічних мас білого або сірого кольору, залягає іноді спільно зі свинцевим блиском і цинковою обманкою, з кальцитом утворює ізоморфну суміш – баритокальцит. Чистий карбонат барію отримують штучно хімічною переробкою сульфатів.

Стронціаніт (SrCO_3) містить 70,2 % SrO і 29,8 % CO_2 . Під час нагрівання (925 °C) гексагональний SrCO_3 переходить у ромбічний, плавиться за температури 1 497 °C; у разі атмосферного тиску дисоціює за температури 1 250 °C. Знаходить застосування у виробництві полив, для синтезу титанату стронцію, використовуваного під час виготовлення технічної кераміки для радіоелектроніки (п'єзокераміка). У природі зустрічається рідко разом з кальцитом і баритом в осадових породах. Чистий карбонат стронцію отримують хімічною переробкою сульфату стронцію.

Характеристика деяких родовищ карбонатної сировини, яка добувається на території України, наведені у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристика деяких родовищ карбонатної сировини України

Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	В. п. п.
Крейда Кременецька		1,19	0,22	0,56	54,2	0,09	43,74
Доломіт	Ямський	2,00	1,00	20,00	30,00	0,50	46,50
	Никитівський	3,50	1,20	19,50	30,10	1,40	44,30
	Єленівський	0,77	0,30	17,60	34,40	0,54	46,39
	родовища «Коржова»	2,74	0,18	20,43	30,05	0,10	46,50
	Боснійського родовища	0,19	0,06	18,00	31,50	0,03	49,78
	Новотроїцький	1,7	0,40	19,00	32,00	1,60	45,30

Тема 2.5 Інші природні матеріали

Тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – природний мінерал, в якому частина іонів магнію може бути ізоморфно заміщена іонами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

У вигляді окремих кристалів тальк майже не зустрічається, зазвичай утворює прихованокристалічні листоподібні щільні або лускаті агрегати. Щільну породу із прихованокристалічною структурою та жирним блиском називають *стеатит*. Під час нагрівання тальк легко віддає конституційну воду при 900–1100 °С і перетворюється на метасилікат магнію з виділенням надлишку кремнезему.

Тальк широко використовують в якості основного компонента під час виготовлення форстеритової, стеатитової та кордієритової кераміки. Помірні домішки тальку в керамічних масах для облицювальних плиток, електроізоляційної порцеляни, технічного та побутового посуду, шамотних вогнеприпасів сприяють підвищенню термостійкості виробів завдяки утворенню кордієриту, що характеризується малою величиною температурного коефіцієнта лінійного розширення.

Пірофіліт ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) структурно подібний до тальку, але замість іонів магнію в структурі розміщені іони алюмінію. Утворення муліту під час нагрівання пірофіліту відбувається в інтервалі 1000–1100 °С. Домішка пірофіліту в керамічні маси підвищує вогнетривкість і термостійкість виробів.

Великі мономінеральні скупчення пірофіліту зустрічаються рідко. Зазвичай у пірофілітових породах містяться інші мінерали – каолінит, кварц, діаспор, алуніт, магнезит.

Гідроксиди алюмінію в природі зустрічаються в формі гідроаргиліту (гіббситу), беміту та діаспору, що розрізняються складом і щільністю. Природні породи, що містять гідроксиди алюмінію (боксит тощо), зазвичай значно засмічені домішками (каолінит, кварц, кальцит, залізисті мінерали), що не дозволяє використовувати їх без збагачення. Практичне значення для виробництва вогнетривів становлять і діаспорові породи.

Мінерали силіманітової групи – кіаніт (дістен), андалузит та силіманіт, що мають загальну молекулярну формулу – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (62,9 % Al_2O_3 і 37,1 % SiO_2), під час нагрівання до відповідних температур перетворюються на муліт і кремнезем у формі кристобаліту або скла. При цьому теоретичний вихід муліту становить 86 %. Мінерали

силіманітової групи розрізняються за кристалічною будовою і щільністю. Під час випалювання їхня щільність знижується, що є наслідком збільшення обсягу виготовлених виробів. Основною породою, що містить зазначені мінерали разом з іншими домішками (мусковітом, серицитом), є кварцит. Зміст мінералів силіманітової групи в гірських породах зазвичай невеликий, тому вихідна сировина вимагає збагачення. Труднощі у разі збагачення обмежують застосування такої сировини.

Воластоніт, або дощатий шпат (CaSiO_3 або $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$). Існує в двох модифікаціях: α -формі – псевдоваластоніт і β -формі – власне воластоніт. За $1\,125\text{ }^\circ\text{C}$ β -воластоніт необоротно переходить у α -форму з незначною зміною обсягу. В природі зустрічаються обидві модифікації.

Головна технологічна цінність воластоніту полягає в його здатності зменшувати стан вологості розширення фаянсових мас після випалу. Крім того, домішки воластоніту в керамічних масах зменшують їх усадку під час спікання і збільшують міцність виробів. Завдяки голчастій формі кристали воластоніту сприяють кращому зволоженню і перемішуванню керамічної маси, підвищують міцність сирцю і сприяють швидшому видаленню води під час сушіння. Воластоніт додають до складу порцелянових мас для виробництва столового посуду, санітарно-технічних і художніх виробів, а також глазурі для поліпшення їхнього розливу, надання їм блиску і міцності. Особливо рекомендують додавати воластоніт у маси швидкісного випалу у виробництві облицювальних плиток і побутового посуду. Високі електрофізичні властивості воластоніту дозволяють використовувати його для виготовлення виробів технічної кераміки електро- та радіотехнічного призначення.

Циркон (ZrSiO_4) зустрічається в природі у вигляді мінералу такої ж назви. Теоретичним є вміст ZrO_2 у цирконі 67,03 %, проте в природних мінералах його кількість рідко перевищує 60–62 %. Найбільш частою домішкою є HfO_2 (до 4 %), майже завжди наявні Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 . Циркон не залягає в земній корі у вигляді концентрованих скупчень, а зустрічається у вигляді окремо вкраплених кристалів у нефелін-сієнітах, гранітах, пегматитах, гнейсах, діоритах. Цирконову руду обов'язково збагачують, отримуючи при цьому цирконовий концентрат. Випускають концентрат марки КЦЗ з розміром частинок 0,10–0,15 мм складу (%): $\text{ZrO}_2 > 65$ мм; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1$ мм; $\text{TiO}_2 < 0,4$ мм; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,0$ мм; $\text{CaO} < 0,1$ мм; $\text{MgO} < 0,1$ мм; $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,15$ мм; вологість $< 0,5$ мм.

Сприятливі властивості циркону – невеликий ТКЛР, низька теплопровідність, порівняно високий електроопір за підвищених температур, достатня міцність – обумовлюють його застосування у виробництві технічної кераміки. Особливо широко його використовують в якості домішок у спеціальних видах порцеляни, обмазках, поливах. Дефіцит і висока вартість циркону стримують розширення сфер його застосування.

Літієва сировина у природі представлена алюмосилікатами – евкрипитом ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), сподуменом ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), петалітом ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) тощо. Найбільш поширений сподумен. Літієві мінерали використовують як основний компонент у виробництві кераміки, яка має виключно високу термостійкість завдяки унікальній властивості – негативному ТКЛР у сфері температур 20–400 °С. Літієві мінерали та продукти їх хімічної переробки, наприклад Li_2CO_3 , використовують також в якості домішок для зниження температури спікання фарфору і фаянсу, підвищення їх термостійкості, поліпшення розливу глазури.

Тема 2.6 Штучні сировинні компоненти

Природна сировина за відомих своїх переваг (доступність, порівняна дешевизна, істотні запаси) володіє серйозним недоліком – забрудненістю і неоднорідністю, що не дозволяє отримувати вироби з необхідними стабільними властивостями. Тому підвищення якості виробів повинно ґрунтуватися на використанні чистої сировини, що здебільшого одержується штучно.

Для цього можуть бути використані різні методи: розкладання з'єднань прожарюванням або плавленням, окислення або відновлення металів і металоїдів, синтез у твердій фазі, гідротермальний синтез, кристалізація зі скла, спільне осадження тощо. За хімічним складом штучну сировину, що використовується в технології кераміки, становлять прості оксиди, безкисневі сполуки (карбіди, нітриди, бори́ди, силіциди) або з'єднання складного складу (муліт, цельзіан, кордієрит, сподумен, титанати тощо).

Оксид алюмінію – Al_2O_3 , що випускається промисловістю у вигляді технічного глинозему і електрокорунду, – основна сировина для виробництва корундової і високоглиноземної кераміки. Оксид алюмінію

має три основні кристалічні модифікації. У природі зустрічається тільки α -форма у вигляді мінералів корунду, рубіна, сапфіра. Технічний глинозем, який становить суміш α , β , γ -модифікацій Al_2O_3 отримують переважно з бокситів методом електрометалургії. Залежно від чистоти і співвідношення модифікації Al_2O_3 є 11 марок глинозему, п'ять з яких призначені для виробництва різних видів кераміки.

Діоксид цирконію (мінерал баделеїт) – ZrO_2 має температуру плавлення близько $2\,700\text{ }^\circ\text{C}$, характеризується низькою теплопровідністю, низькою змочуваністю рідкими металами та склом, стійкістю в кислих середовищах, високою термічною міцністю. Діоксид цирконію має кристалічну ґратку, яка належить до моноклінної сингонії, що переходить під час нагрівання в інтервалі $1\,000\text{--}1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ у тетрагональну модифікацію, яка у разі охолодження знову переходить у моноклінну зі зменшенням обсягу на 3–4 %. Це зазвичай викликає руйнування виробів на основі ZrO_2 . Для виключення цього явища додають стабілізуючі домішки – CaO , MgO , Y_2O_3 , Ce_2O тощо, які утворюють із ZrO_2 стійкий твердий розчин кубічної модифікації. Діоксид цирконію отримують за допомогою хімічної переробки цирконійвмісних збагачених руд, здебільшого циркону (ZrSiO_4).

Діоксид кремнію (SiO_2) одержують штучно (кварцове скло, аморфний і синтетичний кремнезем), застосовують у виробництві кварцової кераміки. Кристалічний (природний) кремнезем для виробництва кварцової кераміки через технологічні труднощі майже не використовують.

Оксид магнію (MgO) – одна з найбільш тугоплавких сполук (температура плавлення близько $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$). Характеризується високою хімічною стійкістю в основних середовищах, зокрема до впливу оксидів заліза та металургійних шлаків. Це зумовлює його широке використання у виробництві вогнетривів для металургійної та цементної промисловості, а також для виготовлення периклазової, форстеритової, клиноенстатитової кераміки.

Безкисневі тугоплавкі сполуки. У технології кераміки знаходять застосування різні карбіди, нітриди, бориди та силіциди. У природі цих з'єднань зазвичай не існує, їх отримують штучно.

Тема 2.7 Технологічні зв'язки

Більшість застосовуваних для виробництва технічної кераміки вихідних речовин є непластичними, наприклад оксиди, деякі силікати, шпінелі, титанати, цирконати, ферити тощо. Щоб сформувати з порошків непластичних матеріалів виріб, необхідно надати їм зв'язність, тобто ввести технологічну зв'язку. Така зв'язка може згодом видалятися – виконувати свою функцію тільки на стадії формування виробу, оскільки вигорає повністю під час випалювання і не залишає шкідливої для властивостей виробу зольності, тому переважна більшість технологічних зв'язок органічного складу.

Органічні речовини або їхні розчини, які надають керамічним масам формувальності та певної пластичності, часто називають пластифікаторами, а процес і результат їхнього впливу – пластифікацією. У низці випадків технологічна зв'язка також може виконувати свою функцію на стадії формування, але залишати у виробі неорганічний залишок, який впливає під час випалювання на формування фазового складу виробу і, відповідно, на його властивості. Таку зв'язку необхідно розглядати як таку, що частково буде видалятися. До такого типу зв'язок належать зволожена глина, розчини фосфатів, кремнійорганічні з'єднання, золи неорганічних сполук, деякі органічні й металоорганічні з'єднання та інші речовини.

Різні типи зв'язок застосовують у виробництві виробів технічної кераміки і деяких вогнетривів. Однак найбільше поширення мають тимчасові технологічні зв'язки першого типу органічного складу, оскільки вони дозволяють зберегти вихідну чистоту продукції, що є у низці випадків вирішальною обставиною. Крім прямої задачі, що полягає у зв'язуванні розрізнених часток формованих непластичних порошків у однорідне за структурою тіло, органічні і неорганічні зв'язки, що додаються можуть виконувати й інші функції, наприклад, сприяти утриманню води, проявляти антистатичні та піногасячі властивості.

До тимчасових технологічних зв'язок (яке б вони не мали призначення) висувається низка вимог:

- зв'язки повинні вигоряти, не залишаючи у виробі залишку (золи) або залишаючи його в мінімальних (нешкідливих) кількостях;
- зв'язка повинна мати здатність змочувати мінерали керамічного порошку, утворюючи при цьому на поверхні частинок сорбційні

пластично-в'язкі оболонки;

– зв'язка повинна мати мінімальну адгезію до поверхні металевих форм, не повинна бути токсичною (і продукти її розкладання) та забруднювати навколишнє повітряне середовище.

Тимчасова зв'язка у разі додавання її в зволожену пастоподібну керамічну масу оповиває кожен частинку твердої фази, утворюючи коагуляційну структуру, в якій зв'язок між твердими частинками утворюється за рахунок молекулярних та іонних сил. Прошарок між твердими частинками сприяє їхньому взаємному пересуванню (рухливості). При цьому, якщо органічна зв'язка має полярні молекули, які адсорбуються на твердих частинках, змочування може поліпшуватися. У результаті впровадження тимчасової технологічної зв'язки у такої маси з'являється пластичність. Пластичність маси – властивість структурованої дисперсної системи з твердою та рідкою фазами набувати під впливом зовнішнього впливу бажаної форми і зберігати цю форму після припинення зовнішнього впливу. Додана у масу певної структури зв'язка надає властиві дисперсним системам структурно-механічні властивості (міцність, пружність, в'язкість, пластичність), що дозволяють формувати з них вироби.

За своєю хімічною природою і властивостями технологічні зв'язки можуть бути твердими або рідкими, водорозчинними або розчинними тільки в органічних рідинах, мати природне або синтетичне походження. Більшість застосовуваних у виробництві кераміки технологічних зв'язок органічного складу є твердими водорозчинними речовинами. Сполучних властивостей вони набувають під час розчинення у воді та відповідно в органічних рідинах. Таким чином, воду також можна розглядати як компонент технологічної зв'язки.

2.7.1 Основні типи водорозчинних органічних зв'язок

Декстрин – продукт гідролізу крохмалю, суміш вуглеводнів. Вологість декстрину повинна бути не більше 5 %, вміст золи не більше 0,6 %, кислотне число 40–50 мг КОН, розчинність у воді при 20 °С на суху речовину 60–90 % для різних марок. Водний розчин декстрину надає масі високу міцність. Застосовується переважно для витягування керамічних трубок. Звичайна концентрація 10 %.

Борошно (пшеничне або житнє) – одне з давно відомих сполучних. Застосовується у вигляді лужного клейстеру. Має високу клейкість. Клейстер готується шляхом змішування борошна з водою під час нагрівання до 50–80 °С за наявності аміаку або їдкого натру. Дозування становить 2–3 % по масі для порошків і 3–5 % для пластичних мас.

Полівінілхлорид (ПВС) – порошок білого кольору, розчинний у воді у разі нагрівання до 70 °С, у разі 20 °С розчиняється. ПВС широко застосовується у виробництві технічної кераміки як зв'язка у пресових і пластичних масах, для протягування, плівкового лиття. ПВС практично не має зольності, має високу сполучну здатність, надає висушеним заготівкам велику міцність, що забезпечує механічну обробку виробу. Не рекомендується застосовувати ПВС за наявності в масі оксиду бору, солей борної і фосфорної кислот. Для пластифікації порошків додається 2–3 % по сухій масі, а для пластичних мас, що підлягають протягуванню чи екструзії – до 8 %.

Розчинні ефіри целюлози – це найбільш поширені водорозчинні речовини, що пов'язують.

Метилцелюлоза (МЦ) – це простий ефір целюлози і метилового спирту, сипучий порошок білого або злегка жовтуватого кольору, добре розчинний тільки в холодній воді. Його дійсна густина 1 290–1 310 кг/м³ (у разі 20 %). Насипна щільність 300–500 кг/м³. Цінна властивість метилцелюлози – брак зольності. МЦ активно поглинає вологу повітря, зберігати її потрібно у сухому приміщенні. Для пластифікації застосовуються водні розчини концентрації 2–5 % по масі. МЦ добре поєднується з іншими водорозчинними ефірами целюлози, полівініловим спиртом. МЦ – легкозаймиста та вибухонебезпечна речовина. Температура займання 360 °С, нижня межа вибуховості 30 г/м³. Для отримання істинного розчину МЦ рекомендується спочатку замочувати її невеликою кількістю гарячої води, щоб рівномірно змочити порошок, а потім долити холодну воду до необхідної концентрації.

Карбоксиметилцелюлоза (далі – КМЦ) – простий ефір целюлози та гліколевої кислоти. Однак промисловість випускає не чисту КМЦ, а її натрієву сіль, через що вона має зольність, величина якої залежить від ступеня заміщення водневого іона на іон натрію, у зв'язку з чим зольність має змінні значення і становить до 15 % по масі та більше. Продукція, що випускається Na-КМЦ за стандартом використовується зі ступенем заміщення більш 82 і ступенем полімеризації не менше 500.

КМЦ – це біла порошкоподібна або волокниста речовина з насипною щільністю 400–800 кг/м³. Справжня щільність Na-КМЦ – 1 590 кг/м³. Na-КМЦ розчиняється однаково добре в холодній та гарячій воді з утворенням нейтральних непінистих розчинів. Водні розчини Na-КМЦ мають високу в'язкість, максимальне значення рН становить 6–9. Na-КМЦ добре поєднується з багатьма іншими водорозчинними речовинами – крохмалем, казеїном, желатином, глиноземом тощо. Для додання формованості у керамічну масу додається розчин, що містить 0,5–2,0 % по масі КМЦ з відповідною вологістю.

У виробництві технічної кераміки знаходять застосування інші ефіри целюлози. Однак їх виробництво та відповідно застосування обмежене. Нерозчинні у воді органічні речовини, що застосовуються в якості тимчасових технологічних зв'язок, поділяють на рідкі та тверді. Неводні рідини – це переважно масла, що висихають (льняне, трансформаторне). Застосовуються вони здебільшого для приготування мас, що підлягають екструзії (трубки, капіляри). Широке застосування знаходять тверді органічні зв'язки, які використовуються самостійно без розчинників.

2.7.2 Основні типи твердих органічних зв'язок

Парафін – суміш твердих вуглеводнів різної будови. Температура його плавлення 42–55 °С, наявність домішок масел 0,1–5,0 %. Залежно від складу змінюється його в'язкість, та в'язуча здатність, тому завжди необхідно знати початкові властивості парафіну, які поділяються на високоочищені, медичні, технічно очищені та неочищені. У технології кераміки парафін використовується для процесів гарячого лиття під тиском, для підготовки пастоподібних мас для пластичного формування чи екструзії, для підготовки мас для пресування. Під час нагрівання парафін збільшується в об'ємі на 13 %. Парафін легше води, і має гідрофобні властивості. Розчинний в більшості органічних розчинників. З металами не реагує. Стійкий проти будь-яких хімічних реагентів.

Каучук. Відомо, що каучук і його розчини в органічних розчинниках (ацетон, бензин, бензол тощо) є відмінною клейкою речовиною, мають високу пластичність. Застосовуються як тимчасові технологічні зв'язки у разі плівкового лиття.

Смоли, бакеліт – термореактивні речовини, у разі підвищення температури переходять в рідкий стан і полімеризуються, додаються зазвичай у вигляді тонкодисперсного порошку. Після ретельного перемішування суміш нагрівається до температури 150–300 °С (залежно від властивостей смоли). У цьому стані вона розм'якшується, набуває пластичні властивості, і виріб формується. Формування проводиться під тиском. У разі випалювання зв'язка вигорає лише частково тому застосування термореактивних технологічних зв'язок обмежено.

2.7.3 Інші технологічні речовини

Поверхнево-активні речовини (далі – ПАР) посідають значне місце серед органічних речовин, які застосовуються у виробництві технічної кераміки. Призначення ПАР відповідає своїй назві – це речовини, що підвищують поверхневу енергію частинок твердих тіл, в результаті чого поліпшується їх змочування органічними речовинами. ПАР – це полярні рідини, які мають в своєму складі полярну частину, гідрофільний компонент (функціональні групи –ОН, –COOH, –SO₃OH, –O, або їхні солі –ONa, –COONa, –SO₃ONa тощо) і неполярну (вуглеводневу) частину, гідрофобний компонент. Більшість ПАР – похідні вищих жирних спиртів. Їхня дія заснована на тому, що молекули, змочуючи поверхню твердих частинок, орієнтуються полярними групами (карбоксільними) до поверхні частинок, знижуючи тим самим їх поверхневу енергію. Неполярні (вуглеводневі) радикали ПАР звернені у зовнішню сторону і взаємодіють з неполярними молекулами органічної зв'язки.

Найбільш поширена в технології технічної кераміки ПАР олеїнова кислота. Це густа маслоподібна рідина зі щільністю 898 кг/м³ і температурою плавлення 16 °С. Добрими поверхнево-активними властивостями володіє віск. Іноді його застосовують у суміші з олеїновою кислотою і рідше самотійно. Дозування ПАР зазвичай знаходиться в межах 0,5 % маси керамічного порошку.

Змащувальні речовини – це неполярні рідкі масла, переважно нафтового походження, які характеризуються малим значенням поверхневого натягу. Вони мають різноманітне застосування. Головні їхні функції – антифрикційна та антиадгезійна дія. У складі гідроорганічної емульсії додається у суху керамічну масу під час її пресування з метою зменшення тертя між частинками і запобігання прилипання маси до

поверхонь металевих пресформ. У цьому випадку змащувальні речовини є тимчасовою технологічною зв'язкою, що вигоряють під час випалювання виробів.

У деяких випадках, з метою запобігання прилипання формованого напівфабрикату, вироби або форми змащують по поверхні. В інших випадках зв'язка що додається виконує кілька функцій. Наприклад, олеїнова кислота, що є ПАР, в той же час виконує змащувальні функції. Парафін також сприяє зниженню адгезії маси до металевих форм.

Тема 2.8 Техногенна сировина

Унаслідок активної господарської діяльності людини в природі накопичується величезна кількість відходів. У світі щорічно вилучається близько 100 млрд тон різної мінеральної сировини, значна частина якої після виділення корисних компонентів стає відходами.

Джерелами різних відходів є теплова енергетика та паливна промисловість (золи й шлаки); вуглевидобуток і вуглезбагачення (порожні породи, вугільний шлам, хвости флотації); гірничо-видобувна галузь (розкриті та породи, що попутно видобуваються); чорна та кольорова металургія (доменні, феросплавні, сталеплавильні шлаки, нефелінові шлами); хімічна промисловість (фосфорні шлаки, піритні недогарки, фосфогіпс); промисловість будівельних матеріалів (відходи від збагачення каолінів, переробки азбестових, талькових й інших руд, бій цегли, скла та інших виробів, відходи від пиляння і обробки каменю та керамічних виробів); лісова й деревообробна промисловість (тирса, лігнін, сульфітно-спиртова барда) тощо. Відповідно до «Закону України про відходи» до відходів виробництва належать такі залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, які під час виробництва продукції втратили повністю або частково вихідні споживчі властивості. Відходи виробництва часто називають техногенною сировиною.

І разом з відходами споживання – виробами та матеріалами, такими, що втратили своє первісне призначення в результаті фізичного або морального спрацювання, – відходи виробництва складають вторинні матеріальні ресурси. Ті з них, які на сьогодні можна раціонально використовувати, належать до вторинної сировини, інші – до невживаних відходів, застосування яких ще не знайдено.

3 ЗАГАЛЬНА ПОСЛІДОВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

У керамічних виробництвах, незважаючи на їхню різноманітність, можна виділити низку основних загальних стадій (рис. 3.1).

Підготовка вихідних компонентів повинна забезпечити для кожного компонента керамічної маси заданий хіміко-мінералогічний склад, необхідний ступінь чистоти, а також фізичний стан і вологість, необхідні для подальшої переробки.

Ця стадія містить процеси збагачення мінеральної сировини, а саме: промивку водою, сортування, магнітну або ситову сепарацію, хімічне очищення та інші способи видалення шкідливих домішок; попереднє подрібнення; сушку сировини до необхідної вологості, попередню термічну обробку (випал), що забезпечує необхідні фазові перетворення, ущільнення і видалення летючих компонентів.

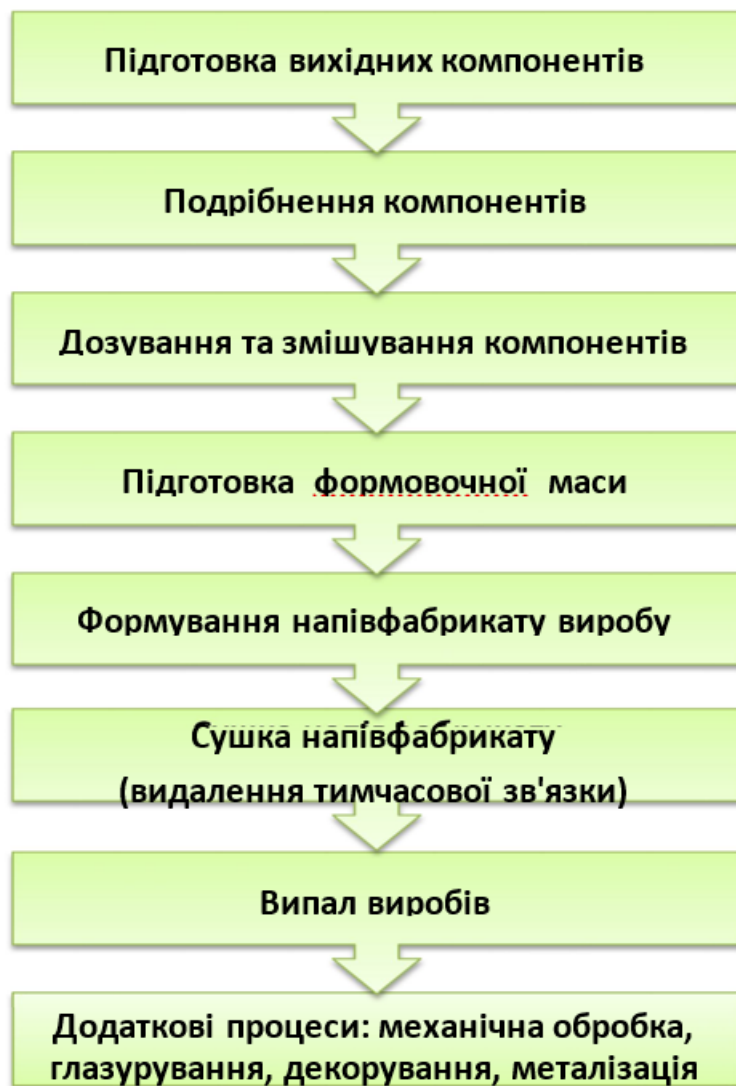


Рисунок 3.1 – Послідовність основних стадій у керамічній технології

Перераховані процеси характерні для підготовки різних видів природної сировини, що застосовується в керамічній технології. Крім того, у багатьох виробництвах (особливо під час виготовлення технічної кераміки з використанням вихідних компонентів, які є продуктами хімічної промисловості) застосовують попередню термічну обробку для синтезу потрібних хімічних сполук (силікатів, титанатів, шпінелідів тощо) у вигляді так званих «спікань». Необхідно зазначити, що процес виготовлення шамоту або спікань, зі свого боку, може складатися з багатьох технологічних переділів: подрібнення і змішування компонентів, формування брикетів, їх сушіння і випалу. Таким чином, весь аналізований нижче цикл технологічних операцій керамічного виробництва може як би повторюватися двічі: спочатку – в стадії підготовки

компонентів маси, потім – під час виготовлення готових виробів.

Подрібнення компонентів забезпечує отримання розмірів їхніх зерен відповідно до особливостей подальшої технології та вимог до властивостей виробів. Для подрібнення використовують різноманітні помольні машини безперервної або періодичного дії. Для глинистих порід (глини, каоліни) процес подрібнення нерідко заміняють так званим «розпусканням» – диспергацією до природних первинних частинок глиняних мінералів, що відбувається під дією води на шматки породи.

Змішування компонентів має забезпечувати отримання однорідної композиції (шихти, маси) певного хіміко-мінералогічного та зернового складу. Після вагового або об'ємного дозування компоненти змішують в періодичних або безперервно діючих змішувачах. У низці випадків процеси змішування компонентів поєднують з їх подрібненням у млинах тонкого помелу.

Підготовка маси повинна надавати їй певні фізичні властивості – щільність, в'язкість, пластичність, необхідні для подальших процесів формування. Ці властивості обумовлюються насамперед належним утриманням в масі «тимчасової» (або «технологічної») зв'язки. Остання зазвичай рідина, яка добре змочує мінерали, забезпечує певну пластичність дисперсної системи, а потім віддаляється під час подальшої термічної обробки сформованого напівфабрикату. Роль такої рідини можуть виконувати вода, водні розчини мінеральних або органічних речовин, а також, органічні речовини та їхні суміші. У масі на стадії її підготовки забезпечують заданий вміст тимчасової зв'язки. Іноді додавання у порошок такої зв'язки поєднують з перемішуванням мінеральних компонентів.

Формувальні властивості будь-яких типів керамічних мас значною мірою залежать від їхньої будови і змісту повітря. У багатьох виробництвах передбачають спеціальні технологічні операції для поліпшення будови мас і видалення повітря.

Процеси формування повинні надавати напівфабрикату (сирцю) необхідну форму і розміри, з урахуванням наступних змін обсягу в сушці та випаленні. Одночасно повинні бути забезпечені щільність, однорідність будови напівфабрикату і механічна міцність, достатня для транспортування і наступних технологічних операцій.

Варіанти процесу формування, які використовуються у керамічній технології, можуть бути зведені до трьох основних груп:

а) пресування з порошкоподібних мас, здійснюване, з додаванням високих питомих тисків;

б) формування з пластичних мас, основними варіантами якого є: видавлювання (екструзія), штемпельне формування і розкатка заготовок в тіла обертання; процеси відбуваються за низького або середнього питомого тиску;

в) лиття з текучих суспензій – керамічних шлікерів; отримання досить міцної виливки засновано або на видаленні надлишку рідини з тіла відливки в порувату форму, або на зміні агрегатного стану (твердінні) зв'язки. Процеси здійснюються або без зовнішнього тиску, або у разі низького тиску.

У необхідних випадках всі перераховані способи формування поєднуються з наступною механічною обробкою напівфабрикату (різанням, обточуванням, шліфуванням) із завершальною обробкою – надання йому необхідної форми.

Сушка керамічного напівфабрикату повинна закріплювати його форму та зменшувати вміст сполучної рідини таким чином, щоб виключити її негативний вплив на подальший процес випалу виробу. Якщо основними компонентами зв'язки є органічні речовини, то замість процесу сушіння здійснюють так зване попереднє випалювання зв'язки.

Випал – найважливіший етап керамічної технології, що перетворює напівфабрикат в готовий виріб. Під час випалу протікає низка складних фізико-хімічних процесів. У результаті випалення відбувається зміцнення та в більшості випадків ущільнення виробу, пов'язане зі зменшенням його розмірів.

Ущільнення та зміцнення, що об'єднуються поняттям «спікання», супроводжуються придбанням необхідних фізичних, хімічних і технічних властивостей. На ступінь спікання і рівень цих властивостей здебільшого впливає сукупність умов випалу (температура, тривалість, газове середовище тощо), що разом називається *режимом випалу*.

Випалені вироби ще не завжди є готовою продукцією керамічного виробництва. Для її випуску можуть вимагатися різні додаткові процеси, такі як механічна обробка (різка, шліфування), глазурування, декорування, металізація тощо. Однак ці процеси не є основними загальними елементами керамічної технології.

Основні поняття в технології кераміки, які характеризують стан матеріалу

Маса – матеріал, що призначений для формування виробів та безпосереднього використання. Маса складається з кількох компонентів та є багатофазною системою. Складовими мас є основні компоненти, які визначають фазовий склад випаленого виробу та домішки: спікальні – для інтенсифікації ущільнення та зниження температури випалу; стабілізуючі – для модифікування перетвореннями під час випалу, пороутворювальні – для збільшення поруватості матеріалу; спінуючі – для зниження усадки під час сушіння та випалу й формування необхідної структури; пластифікувальні тощо.

Шихта – маса визначеного типу, хімічного та зернового складу вихідних компонентів.

Сирець (заготовка) – сформований напівфабрикат, призначений для наступної термообробки.

Тема 3.1 Зерновий склад сировинних компонентів

Керамічна технологія висуває жорсткі вимоги до зернового складу вихідних компонентів. Розмір частинок у багатьох випадках є вирішальним фактором, що визначає технологічні властивості сировини та формувальних мас, які, зі свого боку, впливають на вибір технології підготовки сировини, перемішування компонентів і формування напівфабрикату. Крім того, зерновий склад маси безпосередньо впливає на швидкість дифузії вологи під час сушіння та визначає методи й режими сушіння виробів. І, нарешті, процеси спікання кераміки, рушійною силою яких є вільна поверхнева енергія частинок на межі поділу фаз, також будуть залежати від гранулометричного складу вихідних компонентів. Текстура випалених виробів та їхні властивості будуть багато в чому визначатися вихідним зерновим складом формувальних мас.

За дисперсністю частинок, які використовуються у виробництві розрізняють маси двох типів: *тонкозернисті та грубозернисті*.

Тонкозернисті маси використовують для виготовлення таких типів кераміки: технічної, конструкційної, господарської, санітарно-технічної. Маси одержують на основі порошків із розміром часток менше ніж 100 мкм (здебільшого 20–40 мкм). Ці виробництва прийнято називати тонкокерамічними. Тонкий зерновий склад порошків полегшує процеси хімічної взаємодії компонентів і ущільнення у разі випалювання.

Тонкокерамічні маси відрізняються великими об'ємними змінами у разі випалювання (найчастіше лінійна усадка 10–20 %), і в більшості випадків виробу належать до типу «спечених» (загальна поруватість не більше за 5–10 %; відкрита – від 0 % до 1–2 %). З тонкозернистих мас також виготовляють деякі види кераміки (наприклад, фаянс, майоліку) з відносно високою поруватістю, але однорідною дрібнопоруватою будовою.

Кераміку особливого призначення (вакуумщільну, хімічно стійку тощо) з підвищеними вимогами до міцнісних та електрофізичних властивостей одержують на основі ультрадисперсних порошків з частинками розміром менше за 1 мкм (нанорозмірні частинки).

Грубозернисті маси поряд з тонкодисперсними частинками містять значну кількість (більше ніж 30 %) зерен з розміром більше за 0,5 мм (500 мкм). Такі зерна забезпечують виробу жорсткий каркас та малу усадку під час сушіння та випалу. Такі маси використовуються для одержання деяких видів будівельної кераміки (стінові виробу, черепиця тощо) й вогнетривів. Такі виробу відрізняються поруватою зернистою структурою та підвищеною термічною стійкістю.

Принципи підбору зернового складу мас

Залежно від типу зернистості подрібненого матеріалу і його технологічного призначення змінюється характер вимог до зернового складу і застосовуються критерії його оцінки. Для грубозернистих і тонкозернистих порошків, що мають різні фізико-технічні властивості і поведінку під час спікання, зерновий склад задається не однаково.

Для грубозернистих порошків зазвичай задають допустимі межі в отриманні окремих фракцій за допомогою поділу на кількох контрольних ситах з розмірами комірок від декількох міліметрів до 0,5 мм або 0,1 мм. Співвідношення найтонших частинок за межами останнього контрольного сита зазвичай не нормується.

На основі подібного широкого діапазону фракцій зернові склади підбирають з урахуванням впливу розмірів зерна на технологічний процес виробництва та текстуру випалених виробів, а також можливостей помольного обладнання. При цьому в багатьох випадках необхідно брати до уваги і вплив співвідношення розмірів зерен на щільність упаковки порошкових систем. Необхідно зазначити, що останнє питання широко розроблялося теоретично й експериментально, оскільки воно має велике значення для різних галузей техніки.

Його розгляд зручно почати з ідеалізованого уявлення про сферичну форму частинок. Для куль одного розміру здійснені геометричні розрахунки за п'ятьма різними варіантами впорядкованого укладання (рис. 3.2 і табл. 3.1).

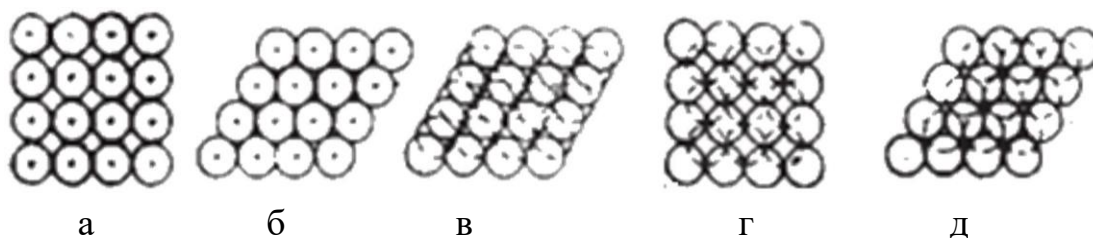


Рисунок 3.2 – Різні типи упаковки кулястих частинок:

а – кубічна; б – проста; шахова; в – подвійна шахова; г – пірамідальна;
д – тетрагональна

Таблиця 3.1 – Об'єм пустот за різних систем укладання кулястих частинок (у разі монофракційних систем)

Упаковка		Кількість точок дотику кулі з сусідніми	Вміст пустот, %
Кубічна		6	47,6
Шахова	Проста	8	39,5
	Подвійна	10	30,2
Пірамідальна		12	26,0
Тетрагональна			

У поліфракційних системах можливе значне підвищення щільності упаковки частинок.

Розрізняють **два основні принципи підбору укладань**, що ефективно знижують пустотність:

1) використання безперервного зернового складу порошку, при цьому заповнення обсягу системи відбувається зернами всіх розмірів – від деякої верхньої межі до мінімальних («близьких до нуля»);

2) використання переривчастих зернових складів, тобто таких, за яких між зернами заданих фракцій зерен проміжних розмірів немає. При цьому зерна найбільшої фракції утворюють скелет, порожнечі якого заповнюються наступною фракцією. Нові порожнечі можуть заповнюватися третьою фракцією тощо.

Точне дотримання зернового складу за вказаними принципами з оптимально підібраними значеннями дозволяє отримати упаковки з поруватістю не вище ніж 20 %. Водночас на практиці вкрай важко

відрегулювати процеси помелу для точного виконання заданого співвідношення фракцій і не менш складно синтезувати ефективний безперервний склад з багатьох фракцій.

У виробничих умовах на різних помольних машинах отримують порошки, безперервний зерновий склад яких (без розсіювання на фракції та синтезу) дає упаковки з поруватістю 25–30 %. У багатьох випадках цього цілком достатньо.

Однак за необхідності підбору зернових складів для формування напівфабрикату високої щільності більш ефективними є переривчасті зернові склади.

Основні принципи підбору складу для упаковок зерен з максимальною щільністю такі:

1. Розмір зерен кожної наступної фракції повинен бути значно менше, ніж розмір порожнеч, утворених попередньою фракцією. Для системи з двох фракцій ефект підвищення щільності упаковки (порівняно з однією фракцією) зростає зі збільшенням співвідношення їхніх розмірів. До співвідношення 3–5 ефект відносно невеликий. У разі співвідношення 8–10 він стає значним і далі продовжує все повільніше зростати.

2. Певне кількісне співвідношення двох фракцій дає найбільший ефект ущільнення. Положення цього оптимуму відповідає відносному об'єму пустот, утворених більшою фракцією. Теоретичні розрахунки показують, а експерименти підтверджують, що за достатнього розриву в розмірах зерна співвідношення повинно бути приблизно 7 : 3 (70 % великої та 30 % дрібної фракції). Якщо кількість дрібної фракції більша за оптимальну, то «скелет» великої фракції розсуватиметься. Якщо її кількість менша за оптимальну, то порожнечі «скелета» залишаються незаповненими. В обох випадках максимальне ущільнення не досягається.

3. Оптимальний склад трифракційної системи (з великим розривом у розмірах) приблизно відповідає 60–65 % великої фракції, 25–30 % середньої та близько 10 % дрібної.

Скориговані співвідношення відповідають приблизно 65 : 35 для двофракційних систем та 55 : 30 : 15 – для трифракційних. Досягнуті мінімальні значення поруватості у разі вібраційного укладання двофракційних систем складають 15–16 %, а для трифракційних – 9–10%.

Використання чотирифракційних перервних систем вигідно з практичної точки зору, оскільки зі збільшенням кількості фракцій стає все

важче забезпечити необхідні розриви між розмірами зерен.

Для отримання високощільних вогнетривів з непластичних компонентів обмежуються складами на основі двох фракцій, що готуються окремо. Розміри великої фракції обирають близько 1 мм і більше (наприклад, 0,5–2 мм або 1–3 мм) та дрібної – переважно менше 0,1 мм. Зерна проміжних розмірів у подібні маси спеціально не додають, але неможливість ідеального розсівання у виробничих умовах веде до того, що їхній зміст в масі досягає 10–20 %.

Для тонкозернистих мас досить важко отримувати зернові склади порошків з високою щільністю упаковки. Для цього треба було б ретельне фракціонування та регулювання співвідношення часток з розмірами від десятків і до часток мікрона. Таке технологічне завдання зазвичай і не ставлять: поруватість напівфабрикату з подібних мас найчастіше знаходиться в межах 25–45 %, а щільність виробів досягається у разі випалювання.

Для тонкозернистих і високодисперсних порошків зазвичай не включають повний зерновий склад, тобто співвідношення всієї гами наявних фракцій. Найчастіше користуються однією з нижче наведених характеристик, яка дозволяє оцінити загальний ступінь подрібнення матеріалу.

Залишок на тонкому контрольному ситі (з розміром комірок в межах 0,05–0,10 мм) у разі мокрого ситового аналізу, виражений у відсотках. Спосіб простий та широко поширений (особливо у виробництві виробів типу порцеляни й фаянсу), але залишок на контрольному ситі безпосередньо не характеризує розподіл у найбільш важливій й переважній області більш тонких частинок. Водночас за кожного способу помелу спостерігається певний зв'язок між величиною цього залишку та зерновим складом в області найтонших фракцій, що не підлягають ситовому аналізу.

Величина питомої поверхні зазвичай виражається в сантиметрах квадратних на грам. Для її визначення поширений спосіб, заснований на залежності гідравлічного опору порошку під час проходження повітря від розмірів частинок. Цим способом можна порівняно характеризувати і порошки, що практично не містять залишку на найбільш тонких контрольних ситах (0053 мм, 0063 мм). Він дає більш-менш задовільні результати приблизно в межах спостережуваних значень питомої поверхні від 2 см²/г до 10 тис. см²/г.

Для ще більш тонких (високодисперсних) порошків доводиться

користуватися іншими методами й характеристиками. Найважливіші з них – визначення питомої поверхні за методом Дерягіна (по повітропроникності за високого вакууму) або адсорбційні методи (по низькотемпературній адсорбції азоту), різні види седиментаційного аналізу, засновані на законі Стокса, методи мікроскопії.

Негативні наслідки збільшення тонини помелу:

1. За надмірного збільшення тонини помелу розміри частинок стають зазвичай більш однорідними; разом з наближенням до монофракційного характеру матеріалу дещо знижується щільність його упаковки. Хоча фактор упаковки не є головним у тонкокерамічних масах, однак зайве зниження щільності напівфабрикату і, відповідно, підвищення його усадки під час спікання небажано.

2. Підвищення питомої поверхні порошку вимагає збільшення вмісту технологічної зв'язки і ускладнює її рівномірний розподіл у вигляді плівок навколо кожної мінеральної частинки. Відповідно ускладнюються процеси підготовки маси та видалення сполучної рідини.

Тема 3.2 Процеси подрібнення матеріалів

У виробництві керамічних виробів переважно використовується природна сировина, яка відрізняється за міцністю, твердістю. Це великі шматки, які повинні бути подрібнені до частинок необхідних розмірів.

Подрібненням називається процес послідовного зменшення розміру шматка матеріалу від вихідного до необхідної величини.

Способи подрібнення матеріалів зазначені на рисунку 3.3.

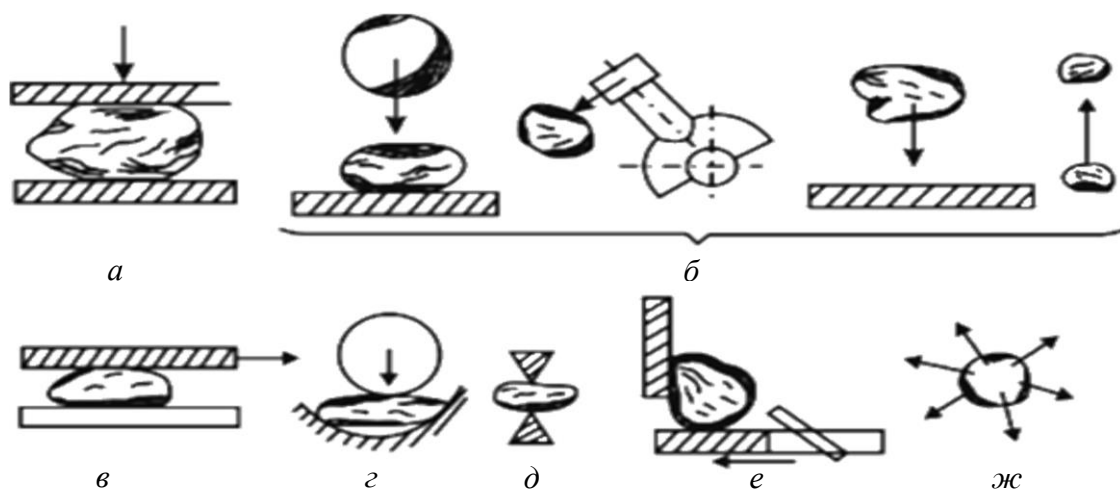


Рисунок 3.3 – Способи подрібнення матеріалів:

а – роздавлювання; б – удар; в – стирання; г – вигин;
д – розколювання; е – різання; ж – вибух

Процес подрібнення залежно від крупності частинок готового продукту поділяється на дроблення і помел.

Дроблення, зі свого боку, ділиться на велике – з розмірами частинок готового продукту до 200 мм, середнє – від 12 мм до 60 мм і дрібне – від 3 мм до 15 мм. Помел залежно від розміру готових частинок поділяється на грубий (розміри частинок 0,1–0,3 мм), тонкий (розміри частинок менше за 0,1 мм) і надтонкий (розміри частинок менше за 0,01 мм).

Дробильно-помольні машини надзвичайно різноманітні та можуть бути класифіковані за такими ознаками.

За технологічним призначенням: машини первинного подрібнення, в які матеріал надходить безпосередньо зі складу або кар'єра; машини вторинного подрібнення, в які надходить матеріал, що вже пройшов первинне подрібнення.

За величиною частинок кінцевого продукту: дробарки – машини, які подрібнюють матеріал до величини частинок більше ніж 0,5 мм; млини – машини, які подрібнюють матеріал до величини частинок менше ніж 0,5 мм.

Матеріал подрібнюється мокрим (з додаванням води) і сухим способами, у замкненому і відкритому циклі. У разі замкненого циклу подрібнений матеріал спрямовується на сортувальні пристрої, звідки недостатньо тонкі шматки або частки повертаються для повторного подрібнення, а матеріал з необхідною величиною частинок використовується за призначенням. За відкритого циклу подрібнений матеріал спрямовується у машини чи апарати для подальшої переробки або використовується як готовий продукт.

Процеси подрібнення матеріалу надзвичайно енергоємні, особливо процеси тонкого помелу, коли значно збільшується питома поверхня дисперсної системи.

Коефіцієнт здатності до помелу – це відношення енергії, витраченої на подрібнення одиниці маси матеріалу, до енергії подрібнення еталонного матеріалу за умови однаковою мірою подрібнення і початкового розміру зерна.

Коефіцієнт здатності до помелу залежить від механічної міцності, твердості, модуля пружності та крихкості матеріалу.

Під час вибору технологічної схеми подрібнення для підготовки компонентів і керамічної маси необхідно враховувати природу матеріалу,

що подрібнюється, коефіцієнт його здатності до помелу, необхідний ступінь подрібнення, а також найбільш раціональне використання дробильного та помольного обладнання.

Для отримання в молотому вигляді глинистих матеріалів у виробництві вогнетривів і низи будівельних матеріалів застосовують типову схему (рис. 3.4). Вона містить попереднє дроблення на зубчастих дробильних валках або глинорізках, сушку в сушильних барабанах і подальший помел на дезінтеграторах.

Зубчасті валкові дробарки та глинорізки придатні для роботи з досить м'яким вологим матеріалом і на відміну від інших типів дробарок не «замазуються». Вибір дезінтегратора в якості основної помольної машини визначається не тільки високою продуктивністю і економічністю, а й тим, що весь процес його роботи, заснований на багаторазовій розбивній дії «пальців», порівняно малій зміні у разі коливань у вологості під час підсушування глини. Зазвичай дезінтегратори можуть працювати з глиною, вологість якої досягає 2–13 %, хоча у разі вологості не вище ніж 8–10 % помел протікає ефективніше. Дезінтегратори дозволяють отримувати подрібнену глину, яка містить до 80 % фракції менше за 0,5 мм у разі граничного розміру зерна 2–3 мм, що зазвичай задовольняє вимогам технології виробництва.

Попереднє грубе дроблення твердих («непластичних») кускових матеріалів у керамічних виробництвах здійснюють найчастіше на щоккових або конусних дробарках. Дроблення здійснюють за один, два або більше ступенів, що залежить переважно від розмірів вихідних шматків. У результаті отримують подрібнений матеріал із граничним розміром шматків від 10–15 мм до 25–30 мм.

Способи остаточного подрібнення непластичних матеріалів у керамічній технології сильно різняться, що залежить насамперед від різноманітності вимог до їхніх зернових складів.

Найважливішим типом помольної машини, що знайшла дуже широке застосування у виробництві вогнетривів і керамічної промисловості для отримання грубозернистих порошків, є безперервно працюючий кульовий млин із самовідсіюванням. Його основна перевага під час помелу матеріалів типу шамоту полягає в тому, що він дозволяє в одну стадію отримувати придатні для використання порошки.

Під час подрібнення в кульових млинах підбирають кількість і вагу тіл, що мелють, розмір сит і регулюють режим завантаження. У

деяких випадках ці регулюючі чинники поєднують зі схемою помелу за замкненим циклом. Все це дозволяє отримувати порошки з необхідним максимальним розміром зерна (приблизно в межах від 1 мм до 4–5 мм) і одночасно регулювати зміст тонких фракцій або «муки» ($< 0,5$ мм). Останнє вдається варіювати приблизно в межах від 40–45 % до 60–70 %.

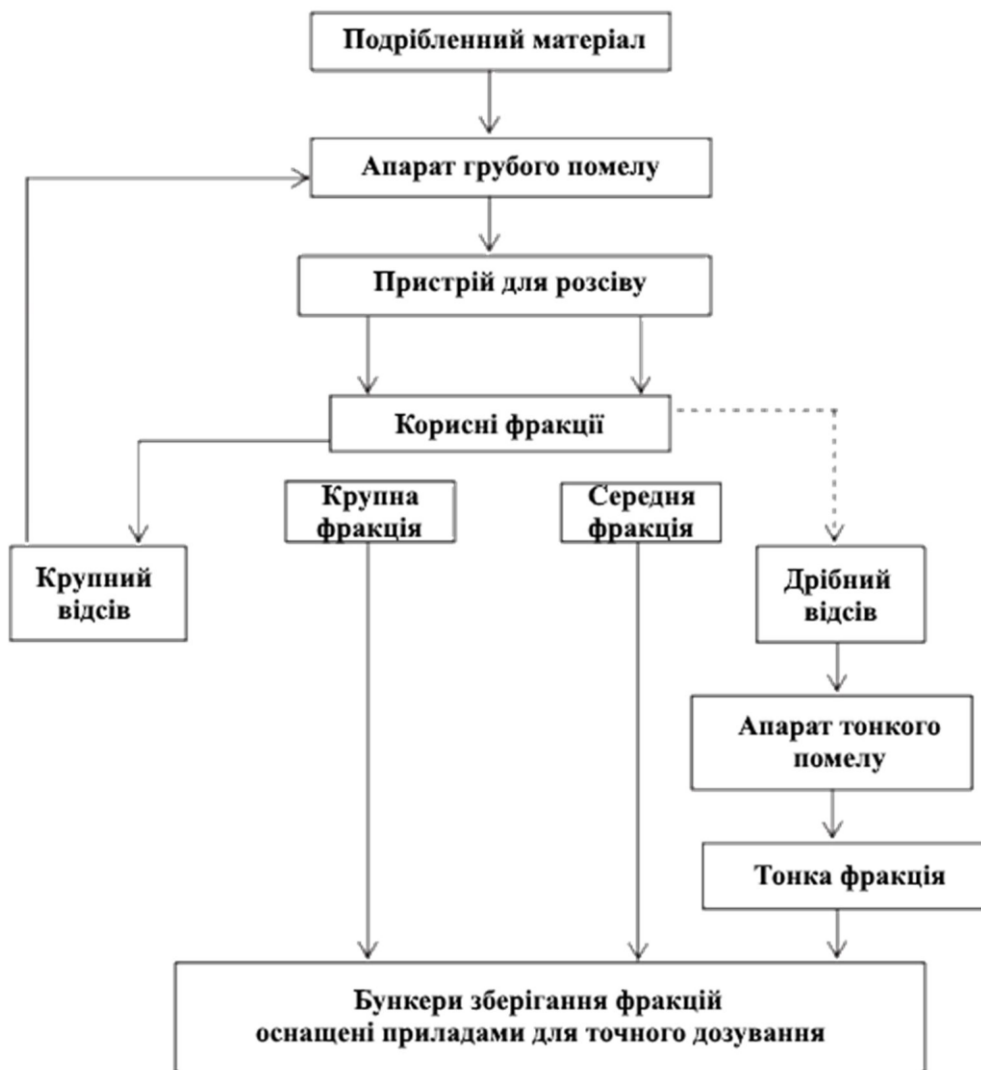


Рисунок 3.4 – Орієнтовна технологічна схема отримання порошку ступінчатого зернового складу («подрібнений матеріал» замість «подрібненого матеріалу»)

Однак у тих випадках, коли потрібно подрібнювати матеріали високої твердості (кристалічні кварцити, високоглиноземний шамот тощо). І, особливо, якщо потрібно отримувати ступінчасті (перервні) зернові склади, обирають інші типи машин і більш складні схеми помелу. Як машини для отримання великої складової порошку зазвичай

використовують важкі помольні бігуни безперервної дії (із самовідсівом), валкові млини, а також в деяких випадках конусні або молоткові дробарки для дрібного дроблення.

Як машини для тонкого подрібнення в подібних схемах використовують зазвичай трубомлини, які за своїми технічними характеристиками та регульовальними можливостями цілком відповідають вимогам, що висуваються. Найчастіше для одержуваної пилоподібної фракції встановлюють задану величину залишку на ситі 0063. Необхідно також зазначити, що нерідко тонкий помел у трубомлинах одночасно використовують для ефективного змішування двох (або більше) спільно подрібнювальних компонентів.

Для отримання тонкозернистих і високодисперсних порошків застосовують зазвичай помольні машини періодичної дії, кульові і в деяких випадках вібраційні млини. Хоча за своєю продуктивністю і економічністю ці типи машин явно поступаються безперервно працюючим трубомлинам, проте їхнє використання обумовлено низкою обставин. По-перше, необхідні високі ступені подрібнення легше можуть бути досягнуті саме на періодично працюючих млинах шляхом відповідного регулювання тривалості помелу. По-друге, відносно малі масштаби (у ваговому виразі) виробництва у тонкій і, особливо, у технічній кераміці не вимагають застосування високопродуктивних млинів, розрахованих на щодобовий випуск багатьох десятків і навіть сотень тон порошку. Крім того, в разі помелу матеріалів для тонкої кераміки у сучасних трубних млинах важко уникнути попадання металевого заліза в масу (стирання металевих куль, бандажів, ґратчастих переділок).

Основні типи помольних машин, які застосовуються у виробництві керамічних матеріалів наведені на рисунках 3.5–3.12.

Тема 3.3 Підготовка керамічних мас

У керамічній технології відповідно до конфігурації, розмірів виробів і найбільш раціональних методів їх формування (пресування, пластичне формування, лиття) застосовують маси трьох основних видів: порошкоподібні, пластичні та рідкотекучі.

Серед способів складання та підготовки керамічних мас залежно від характеру зернового складу матеріалів можна виділити підготовку двох основних груп: грубозернистих (порошків, пластичних) і

дрібнозернистих (порошків, пластичних і рідких) мас.

Ця стадія технології містить змішування компонентів шихти, додавання тимчасової технологічної зв'язки і створення маси із заданою структурою та властивостями.



Рисунок 3.5 – Щокова дробарка
(машина для грубого
попереднього подрібнення
матеріалів)

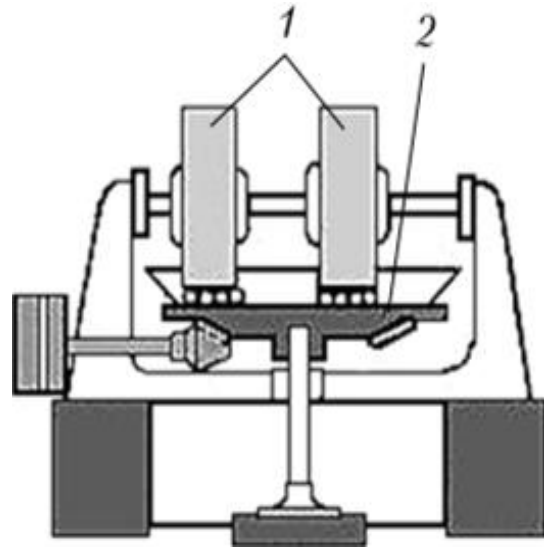


Рисунок 3.6 – Бігуни (пристрій для
подрібнення і змішування матеріалів в
результаті їх переміщення,
роздавлювання і часткового стирання
катками у чавунній чаші): 1 – катки;
2 – чаша

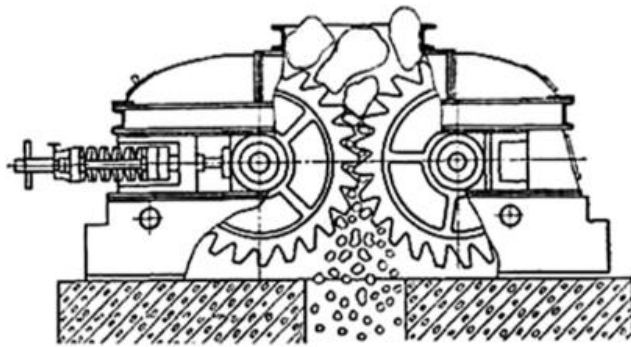


Рисунок 3.7 – Валкова дробарка
(дроблення матеріалів до розміру
частинок 4–8 мм з обертовими
назустріч один
одному валками або обертовими валками
і нерухомою щокою)

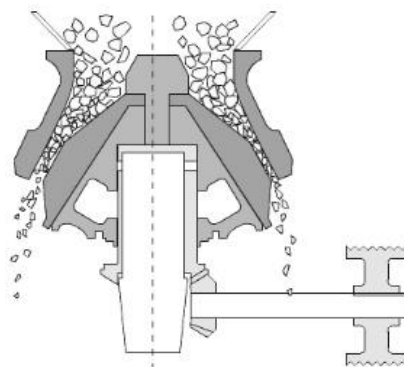


Рисунок 3.8 – Конусна дробарка
(дроблення твердих кам'яних
матеріалів за допомогою
роздавлювання шматків всередині
нерухомої конусоподібної чаші
усіченим вертикальним конусом,
яка здійснює ексцентричне
обертання)

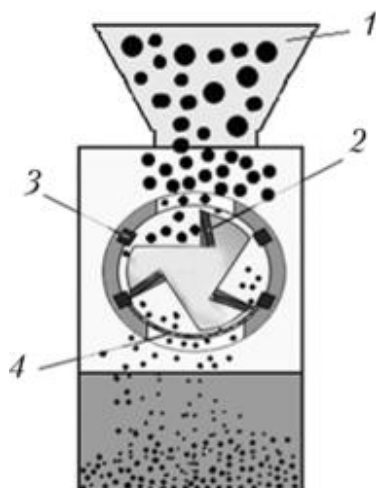


Рисунок 3.9 – Глинорізка (подрібнення і подрібнення щільних шарів пластичних матеріалів за допомогою ножів, закріплених на обертовому диску):
1 – завантажувальний отвір; 2 – рухомий ніж; 3 – нерухомий ніж; 4 – решітка

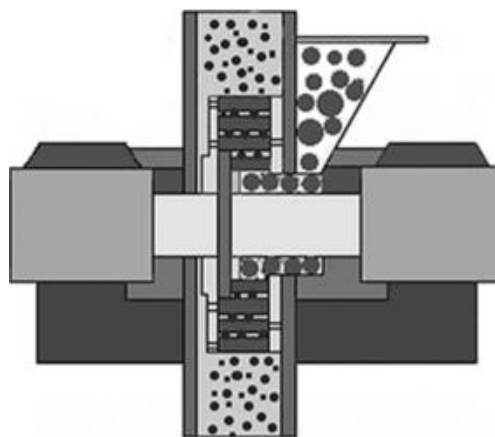


Рисунок 3.10 – Дезінтегратор (ударна дробильна машина, яка подрібнює пластичні матеріали за допомогою двох обертових роторів)

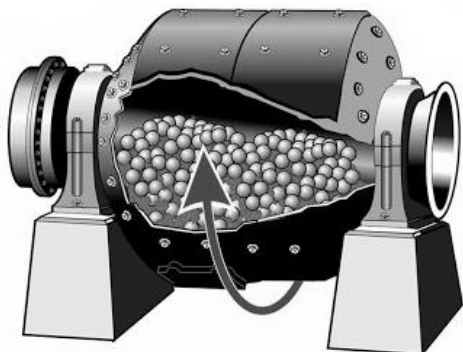


Рисунок 3.11 – Кульовий млин (сухий та мокрий помел твердих матеріалів)

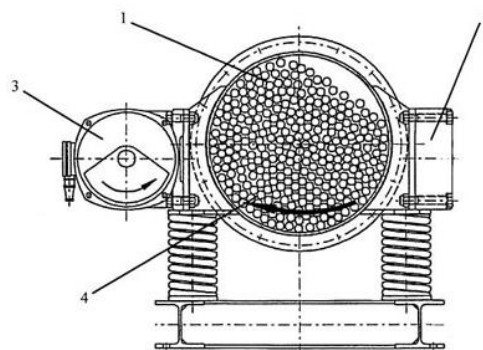


Рисунок 3.12 – Вібраційний млин (тонкий та надтонкий помел твердих матеріалів):
1 – млинна труба;
2 – балансувальна маса;
3 – привід; 4 – млинові тіла

Роль технологічних зв'язок залежно від способу формування можуть виконувати: вода, водні розчини полімерів (похідні целюлози, полівініловий спирт, сульфітно-спиртова барда, сульфітно-дріжджова брага), розчини високомолекулярних речовин (каучук, фенолформальдегідні смоли) у наведених розчинниках (бензин, ацетон,

бензол, толуол); термопластичні (парафіни, церезини, полістирол, поліетилен) і термореактивні органічні речовини (бакеліт, фенолформальдегідні та епоксидні смоли).

У масах, що містять глину, формувальні властивості проявляються під час зволоження їх водою. Зв'язкою в цьому випадку прийнято називати не воду, а глинисту складову шихти.

У формувальні маси також додають домішки, що надають їм спеціальні властивості: клеї для підвищення міцності напівфабрикату, мастила або пластифікатори, що підвищують рухливість маси, диспергатори, піногасники тощо. Окремі компоненти зв'язки можуть виконувати кілька функцій.

Найважливішою умовою якісної підготовки є досягнення необхідної однорідності маси. Розподіл компонентів у суміші підпорядковується нормальному закону розподілу випадкової величини. Якість змішування оцінюють величиною середньоквадратичного відхилення або коефіцієнтом варіації концентрації одного з компонентів. Для цього використовують будь-які показники, пов'язані з концентрацією компонентів (втрати під час прожарювання, вміст тимчасової технологічної зв'язки, вологість, залишок на ситі тощо).

Однорідність маси залежить від виду змішувача і часу змішування. Вона тим більше, чим ближче величини дисперсності, дійсної густини і концентрації компонентів, що змішуються. Особливу складність становить додавання малих кількостей домішок. У цьому випадку застосовують такі спеціальні прийоми, як додавання домішки у вигляді розведеного розчину, змішування суспензій з подальшим висушуванням, метод половинних часток.

Отримання пластичних мас. Грубозернисті маси готують у лопатевих змішувачах безперервної або періодичної дії. Насамперед змішують сухим способом грубодисперсні порошки і мелену глину, потім додають воду. Під час змішування часто використовують прогрів маси парою, що інтенсифікує набухання глинистих частинок і покращує формувальні властивості маси. Далі масу гомогенізують і вакуумують на вакуум-пресах. Тонкодисперсні пластичні маси з глинистих і кам'янистих компонентів отримують частковим зневодненням суспензій на фільтрпресах із тиском до 2 МПа. Вологість маси при цьому знижується з 55–65 % до 19–25 %.

Основними агрегатами для механічного зневоднення суспензій є камерні фільтрпреси. Методи електрофоретичного зневоднення знаходяться в стадії розробки.

Одержуваний після фільтрпресування осад (корж) відрізняється нерівномірним розподілом води і глинистих частинок за обсягом, тому його обов'язково обробляють на вакуумних стрічкових пресах для гомогенізації і видалення повітря.

Повітря у пластичній масі адсорбоване на поверхні твердої фази, розчинене у рідині і механічно захоплений у порах. Основним механізмом його видалення є розрив плівок маси під дією перепаду тиску в газовому середовищі й обсязі вакуумної камери. Найбільш ускладнено видалення адсорбованого повітря. Залишковий тиск у вакуумній камері повинен бути близько 3–5 кПа. Зменшення вмісту кисню з 5–10 % до 1–2 % покращує формувальні властивості маси, підвищує міцність заготовок і знижує усадку під час сушки і випалення.

Приготування прес-порошків. Формувальну масу для пресування отримують у бігунах, бігункових змішувачах або двовальних змішувачах з z-подібними лопатями. Висока сипкість досягається, якщо прес-порошок складається з ізометричних гранул, в яких великі зерна вкриті шаром дрібних. Для цього спочатку у змішувач завантажують велику фракцію, потім середні фракції і тимчасову технологічну зв'язку. Після деякого часу змішування частинами додають тонкоподрібнену фракцію. Масу вивантажують, продавлюючи через сито або спеціально обробляючи на розтиральному ситі з розміром отворів 5–10 мм.

Найбільш щільні гранули отримують у бігунах із важкими катками. Широко поширене також змішування на легких змішувальних або відцентрових бігунах, які не забезпечують високої щільності гранул, але меншою мірою руйнують великі зерна. Тривалість змішування становить 4–8 хв.

Дрібнодисперсні маси для технічної кераміки можна змішувати у двовальних змішувачах, але ці агрегати малоефективні. Тому для отримання щільного гранульованого прес-порошку застосовують брикетування. Для цього суміш порошку з технологічною зв'язкою пропускають через сито, пресують брикети, які потім подрібнюють до розміру гранул 0,8–1,0 мм.

Широко поширене приготування мас змішуванням дрібнодисперсних порошків у разі спільного сухого або мокрого помелів

компонентів шихти або змішуванням окремо приготованих суспензій із подальшим зневодненням, переважно на фільтр-пресах з подальшим досушуванням у баштових сушарках. Так готують маси з великою кількістю пластичних компонентів для виготовлення фарфорових, стеатитових та інших видів виробів.

Для зневоднення найбільш ефективним є використання баштових розпилювальних сушарок. Суспензію під тиском через форсунку або за допомогою дискового розпилювача подають у замкнений обсяг сушила. Волога видаляється під час польоту крапель у потоці теплоносія. Отримувані гранули за формою наближаються до сферичних і мають досить вузький фракційний склад.

Вологість і розмір гранул регулюють режимом роботи розпилювального пристрою сушила, температурою і швидкістю теплоносія. Розмір краплі, що утворюється під час розпилювання струменя, визначається відношенням сил інерції і поверхневого натягу.

Останнім часом для приготування прес-порошків із тонкодисперсних мас розроблені безперервні турбогранулятори, формування гранул в яких відбувається під дією відцентрових сил зі зволоженого порошку з наступним частковим досушуванням до технологічно необхідного рівня вологості.

Приготування суспензій для лиття. Керамічні суспензії (шлікери) для виробництва порцелянових і фаянсових виробів, що містять глинисті і непластичні компоненти, готують зазвичай роздільним способом:

1. Глину та каолін розпускають у воді в пристроях безперервного розпуску або періодично діючих пропелерних мішалках.
2. Непластичні матеріали подрібнюють мокрим способом у кульових млинах, додаючи невелику кількість глини.
3. Окремо отримані суспензії змішують у пропелерних мішалках, їхні властивості коригують додаванням різних домішок.

Керамічні суспензії з оксидів готують мокрим помелом у кульових млинах. Іноді застосовують суспендування порошків сухого помелу.

Тема 3.4 Процеси формування керамічних напівфабрикатів

Загальна характеристика формувальних сумішей. Попри всю різноманітність складу і властивостей керамічних мас є низка загальних характеристик, важливих для технологічної оцінки використовуваних

систем всіх типів (порошкових, пластичних, текучих). Це – кількісні співвідношення між твердими, рідкими і газоподібними складовими, а також показники щільності систем. Названі характеристики рівною мірою застосовні до вихідних мас і до сформованих напівфабрикатів.

Тимчасова зв'язка (зазвичай рідка і лише в деяких випадках тверда, але здатна «текти» під тиском і легко розм'якшуватися у разі підвищення температури) є обов'язковим компонентом керамічних мас, необхідним для всіх практично застосовуваних способів формування. Нижче, під час розгляду кількісних співвідношень у керамічних системах будуть виділені «тверда речовина» (сукупність всіх мінеральних компонентів) і «зв'язувальна рідина» (тимчасова зв'язка незалежно від її дійсного агрегатного стану). Розглянемо низку вимог, що висувуються до будови керамічного напівфабрикату, та їхній зв'язок із наведеними характеристиками.

Найважливішою вимогою до напівфабрикату є достатня і постійна ступінь його ущільнення, яка характеризується насамперед **відносною щільністю ($K_{те}$)** і пов'язаним з нею значенням поруватості (P).

Величина відносної щільності напівфабрикату значною мірою визначає його поведінку у випалюванні, тобто об'ємні зміни у разі спікання і щільності готових виробів. Значення відносної щільності напівфабрикату перед випалюванням у різних сферах керамічної технології лежать зазвичай у межах від 0,85 до 0,50, причому діапазон вищих значень (0,85–0,75) характерний здебільшого для пресованого напівфабрикату з грубозернистих порошків, а діапазон нижчих значень (0,6–0,5) – для напівфабрикату з безглинистих високодисперсних порошків (за всіх способів формування). Значення $K_{те}$ вище за 0,85 досягаються лише у деяких спеціальних випадках, а значення трохи нижче ніж 0,5, іноді зустрічаються у виробництві технічної кераміки (наприклад, деяких спечених виробів із вогнетривких оксидів), вже викликають суттєві технологічні труднощі.

Для оцінки якості напівфабрикату важливі не тільки значення щільності, а й рівномірність її розподілу. *Ступінь рівнощільності* визначається відношенням (або різницею) значень щільності окремих ділянок у тілі напівфабрикату. Недостатня рівнощільність напівфабрикату веде до неоднакової усадки під час спікання, деформацій, виникнення тріщин. Водночас у випалених виробах нерівнощільність може зберегтися, спричиняючи неоднорідність його технічних властивостей.

Фактор рівнощільності напівфабрикату є одним з найважливіших критеріїв під час вибору способу формування керамічних виробів. Залежно від типу матеріалу, призначення, розмірів і форми виробів може бути допущений той або інший ступінь нерівномірності. У деяких випадках неприпустимі перепади відносної щільності між ділянками однієї заготовки вище 0,010–0,015.

До основних вимог, що висуваються до напівфабрикату, належить брак дефектів будови (тріщини, раковини), а також значних внутрішніх напружень, які можуть спричинити утворення дефектів під час сушіння і випалу. Виникнення окремих типів дефектів характерно для різних способів формування.

Нарешті, напівфабрикат повинен мати достатню *механічну міцність*. Хоча міцність напівфабрикату не пов'язана безпосередньо з його поведінкою у разі спікання та з міцністю готової продукції, однак ця властивість – особливо для тонкостінних виробів, а також і для великогабаритних складної конфігурації – визначає можливість їхнього транспортування, обробки, установки в сушку і випалення без бою і пошкоджень.

Механічні властивості напівфабрикату характеризують в необхідних випадках за межею міцності під час стиснення або вигину, причому вимоги змінюються у досить широких межах. Достатня міцність напівфабрикату з глиновмісних мас може бути отримана за всіх способів формування. Якщо до складу формувальної маси не входять глинисті мінерали, то необхідне підвищення міцності найчастіше досягається підбором відповідних тимчасових зв'язок.

Тема 3.5 Пресування порошкоподібних мас

Напівсухе пресування. Напівсухим пресуванням називають метод отримання заготовок із порошкоподібних формувальних мас під дією механічного зусилля. Прес-порошок залежно від щільності твердої фази містить 10–40 об. % (2–15 мас. %) рідкої фази. Найбільші кількості тимчасової технологічної зв'язки містять маси з високодисперсних порошків, а мінімальні – грубозернисті непластичні вогнетривкі маси.

Насипна щільність прес-порошків залежить від істинної щільності твердої фази, вмісту зв'язки та фракційного складу (зазвичай $K_{тв} = 0,30–0,45$; $K_{зв} = 0,05–0,15$ і $K_{фр} = 0,45–0,65$). Заготовки формують у

замкнених формах за різних значень тиску (від 20 МПа до 1 000 МПа).

Методи пресування розрізняють за способом застосування і напрямку дії навантаження, швидкості і температурних умов навантаження:

1. *Статичне пресування* (за тривалістю впливу навантаження – 0,1–100 с) розділяють:

1) за режимом навантаження – одноразове, багаторазове і ступеневе;

2) за напрямком прикладання навантаження – одностороннє, двостороннє та ізостатичне (гідростатичне, квазістатичне);

3) за температурними умовами – звичайне, термопластичне (200–800 °С) і гаряче (вище ніж 800 °С).

2. *Динамічне пресування* (тривалість прикладання навантаження менше ніж 0,1 с) – вибухове та гідродинамічне.

3. *Вібраційне пресування* (моно- та полічастотне) – віброущільнення й вібропресування.

У найпростішому випадку за одностороннього одноступінчастого статичного пресування (рис. 3.13) прес-порошок (2) завантажують у порожнину матриці прес-форми (3) на поверхню нижнього пуансона (1). Під час опускання верхнього пуансона (4) і підвищення тиску обсяг порошку зменшується. Гранули заповнюють великі порожнечі в обсязі засипки. Поверхня контактів збільшується незначно. Із тиском 1–10 МПа відбувається деформація окремих гранул і збільшується кількість контактів між індивідуальними частинками. Частинки твердої фази переорієнтуються, розташовуючись широкими площинами паралельно площині пресування, що призводить до анізотропії структури та деяких властивостей виробів (проникності, теплопровідності, ТКЛР тощо).

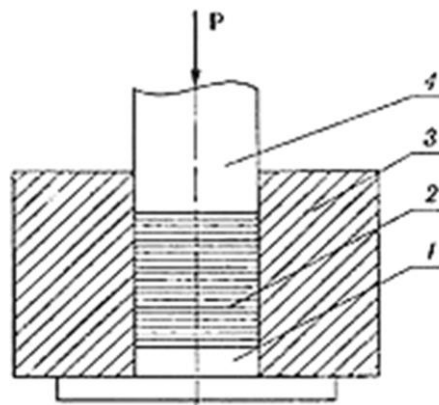


Рисунок 3.13 – Схема напівсухого пресування заготовок

Із тисками понад 10 МПа відбувається руйнування гранул і часткове руйнування великих часток твердої фази. Крім незворотних деформацій виникають оборотні (пружні) деформації, частка яких зростає зі збільшенням тиску. Ці деформації зникають після зняття тиску, що призводить до збільшення розмірів заготовки (пружного розширення). Основними факторами, що викликають пружне розширення, є стиснення газової фази, перерозподіл рідкої фази і пружна деформація часток твердої фази. Загальне збільшення обсягу заготовки може досягати 9 %.

У разі ущільнення прес-порошку повітря витісняється через проникні пори і проміжки між матрицею і пуансоном. У міру ущільнення вивільнення повітря викликає труднощі. Воно частково розчиняється в рідкій зв'язці і залишається у закритих порах. Кількість залишкового («запресованого») повітря може становити 30–70 % від початкового. Воно зменшується зі збільшенням кількості великих частинок, зниженням змісту зв'язки і товщини виробу, за уповільнених або ступінчастих режимів пресування. У деяких випадках тиск запресованого повітря може стати причиною руйнування заготовки після вилучення з форми.

Тимчасова технологічна зв'язка бере участь у передачі тиску на порошок і в міру ущільнення займає все більшу частку часу, ускладнюючи видалення повітря. Рідина частково вивільняється з тонких капілярних прошарків між частинками у великі пори. Оскільки кількість рідини постійна, то після заповнення нею всіх пор подальше ущільнення можливо тільки за умови її часткового видалення. Такий стан заготовки називається критичним і характеризується критичними тиском і щільністю, відповідними переходу заготовки у двофазний стан.

Після досягнення заданого тиску та витримки під навантаженням тиск плавно знижують, витягають верхній пуансон. Підйомом нижнього пуансона видаляють відформовану заготовку.

Тиск пресування є найважливішим технологічним фактором. Найбільш точно зусилля, що створюється пресом, і тиск пресування регулюють на гідравлічних пресах, однак неточності дозування прес-порошку можуть викликати коливання в розмірах виробу, що формується.

Вплив тривалості пресування. Збільшення часу витримки за максимального тиску доцільно до 8–10 с.

Вплив зернового складу прес-порошку. Основні

положення, що стосуються підбору зернового складу твердої фази, зберігаються і для прес-порошків. Однак фракційний склад останніх відрізняється від зернового складу твердої фази, оскільки під час змішування зі зв'язкою частки агрегуються, гранули ущільнюються і набувають форми, близької до сферичної, забезпечуючи високу насипну щільність прес-порошку. Під час пресування гранули руйнуються, тому кінцева щільність заготовки залежить від зернового складу твердої фази, а не прес-порошку.

Сипучість (плинність) прес-порошку оцінюють за кутом природного укосу і за часом висипання порції порошку через калібрований отвір. Вона повинна забезпечити швидке (менше ніж 1 с) заповнення прес-форми. Сипучість збільшується зі зменшенням вологості прес-порошку і змісту тонких фракцій.

Кількість тимчасової технологічної зв'язки. Збільшення вмісту зв'язки зменшує тертя між частинками і підвищує їх рухливість, але одночасно знижує відносну щільність заготовки. Заготовки з порошків із більшою вологістю досягають найбільшого ущільнення за менших тисків, проте їх щільність нижче, ніж для мас із малою вологістю. Існує деяка область оптимальних значень вологості, що забезпечують максимальну щільність за цього тиску. Чим вище тиск пресування, тим ця вологість нижче. Під час підбору тиску пресування і змісту зв'язки необхідно також враховувати щільність твердої і рідкої фаз.

Щільність заготовки може бути підвищена під час додавання поверхнево-активних речовин (жирних кислот та їхніх ефірів) за рахунок зниження твердості частинок і міжчастотного (внутрішнього) тертя та зменшення пружного розширення.

Основним способом підвищення однощільності напівфабрикату є двостороннє пресування. У цьому випадку тиск на заготовку передається як верхнім, так і нижнім пуансоном, що дозволяє зменшити перепад тиску по висоті у 1,5–2 рази. Для двостороннього пресування застосовують преси з плаваючим механізмом, у яких пуансони пов'язані штангами, що переміщуються у вертикальному напрямку, або преси з гідравлічним протитиском.

Ефективним способом є використання плаваючих форм. Під час руху вниз верхнього пуансона під дією сил тертя матриця опускається (насувається) на пуансон. Відбувається відносне переміщення матриці і нижнього пуансона, саморегулювання тиску, переданого верхнім і нижнім

пуансоном, і двостороннє ущільнення заготовки (рис. 3.14).

Неоднорідність частково знижують шляхом зменшення коефіцієнта тертя маси об стінки прес-форми під час використання мастил. Неоднорідність може виникнути через несприятливу конфігурацію заготовки, що формується. За різної висоти окремих частин напівфабрикату коефіцієнт стиснення прес-порошку у цих частинах виявляється різним, отже, будуть різні щільності цих частин.

Під час пресування можуть виникнути перепресувальні тріщини, пов'язані з пружним розширенням під час виходу з форми, недостатньою міцністю заготовки і малою жорсткістю форми.

Після зняття тиску і відриву верхнього пуансона розміри заготовки у радіальному напрямку зменшуються, а в осьовому – зростають, але вона залишається стиснутою стінками прес-форми.

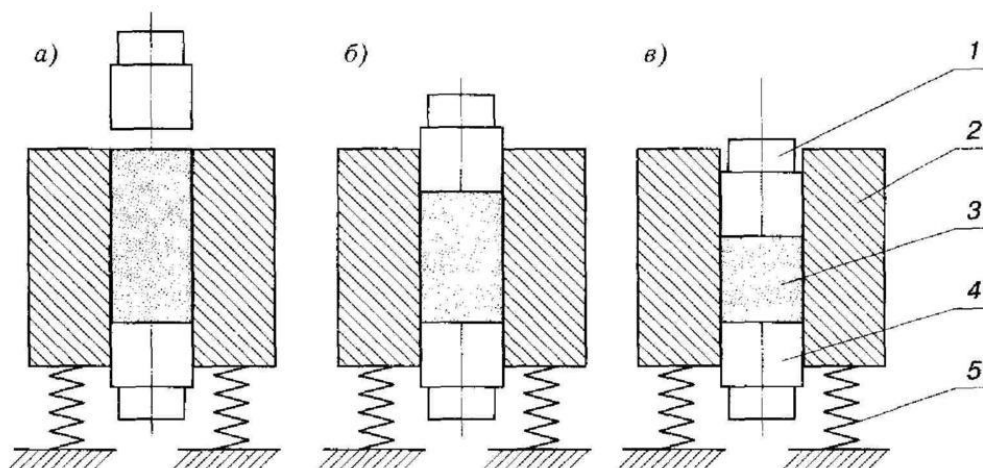


Рисунок 3.14 – Стадії пресування у плавальній формі:

а – завантаження прес-порошку; *б* – початок переміщення форми;

в – стала найбільшого тиску;

1 – рухливий пуансон; 2 – матриця; 3 – прес-порошок;

4 – нерухомий пуансон; 5 – пружини

Зсувні напруження, здатні спричинити утворення тріщин або руйнування напівфабрикату, виникають під час відривання верхнього пуансона або під час руху заготовки під тиском нижнього пуансона, особливо в момент виходу її з форми. Додатковими факторами, що збільшують ці напруги, є: несоосність сил тертя виштовхування (поява згинального моменту), неодноразовий вихід заготовки з форми, дефекти пресового оснащення (нерівномірність спрацьованості стінок форми).

Пружне розширення знижується під час зменшення тиску і швидкості пресування, оптимальної вологості маси, додавання

гідрофобних домішок, укрупнення зернового складу. Ефективно пресування зі ступінчастим додаванням тиску і витримкою з тисками 0,2–0,3 від кінцевого, вакуумування прес-порошку.

Ізостатичне пресування. Напівсухе пресування в жорсткій металевій формі не забезпечує отримання якісних заготовок за несприятливого співвідношення геометричних розмірів і складної конфігурації виробів, у разі значного розходження в коефіцієнтах стиснення маси в різних частинах, наприклад тиглів, трубок. Метод ізостатичного пресування полягає в додатку всебічного тиску до порошку, вміщеного в еластичну оболонку. Основною його перевагою порівняно з пресуванням у жорсткій формі є створення в пресованій заготовці напруженого стану зі значеннями нормальних напружень, що перевищують величини, які досягаються у разі звичайного пресування, а також одночасного зняття тиску. Це забезпечує більшу щільність і краще формування заготовок.

Розрізняють два варіанти ізостатичного пресування. У разі *гідростатичного пресування* (рис. 3.15) прес-порошок або відформовану за невеликих тисків заготовку поміщають у гумову або поліуретанову тонку оболонку, вакуумують, потім переміщують у посудину високого тиску та підвищують тиск робочої рідини (вода, гліцерин, машинне масло). Після пресування тиск повільно знижують до атмосферного. Робочу камеру відкривають і виймають відпресовану заготовку з оболонки.

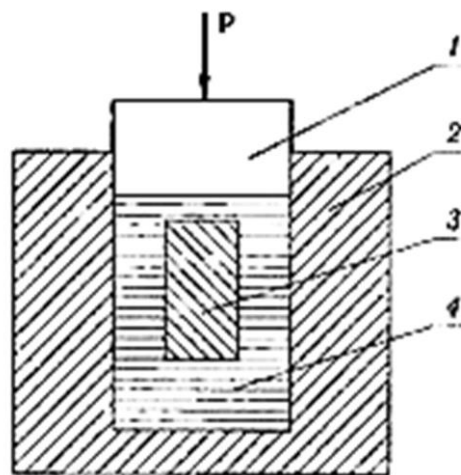


Рисунок 3.15 – Схема гідростатичного пресування:

- 1 – пуансон, що пресує; 2 – гідроциліндр; 3 – заготовка;
4 – робоча рідина

Квазіізостатичне пресування проводять на повітрі. Роль робочого середовища, що передає тиск, виконує товстостінна еластична оболонка, яка поводить себе як нестискальна рідина, що забезпечує всебічне навантаження заготовки (рис. 3.16) і надає їй необхідну форму. У разі такого виду пресування відпадає необхідність в апаратах, що працюють за високого тиску, і може бути використаний гідравлічний прес.

Вібраційне ущільнення. Під час надання зернам або гранулам прес-порошку механічних коливань з частотою понад 50 Гц зв'язок між ними порушується, знижується внутрішнє тертя в масі і полегшується перерозподіл частинок, що забезпечує однорідність щільності відформованої заготовки. Великий ступінь ущільнення досягається за менших, ніж під час пресування, механічних напруг.

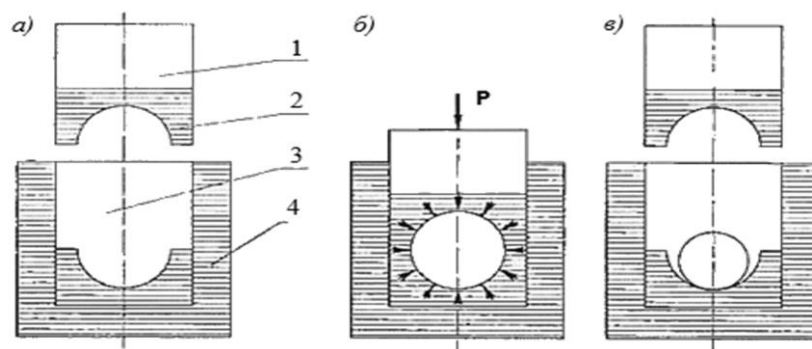


Рисунок 3.16 – Схема квазіізостатичного пресування сферичної заготовки:

а – завантаження прес-форми; *б* – стадія пресування;

в – повернення пуансона в початкове положення;

1 – металевий штамп; 2 – еластичні прес-буфери; 3 – прес-порошок;

4 – матриця

Існує два способи віброформування: *віброущільнення* без додаткового механічного впливу та *вібропресування*, за якого коливання масі надаються за допомогою віброуючої матриці та пуансона із впливом тиску від 0,1 до 10 МПа (рис. 3.17).

Віброформування і віброущільнення використовують як самостійні методи виготовлення виробів і як допоміжні операції заповнення форми під час гідростатичного пресування. За допомогою віброформування отримують вироби високої щільності з $K_{\text{тв}}$ до 0,9 і складних форм. Метод не вимагає важкого пресового устаткування. Пошаровим вібротрамбуванням виготовляють великорозмірні вироби об'ємом до 0,1–0,5 м³, а також окремі елементи або монолітні футерування великих агрегатів, наприклад, сталерозливних черпаків.

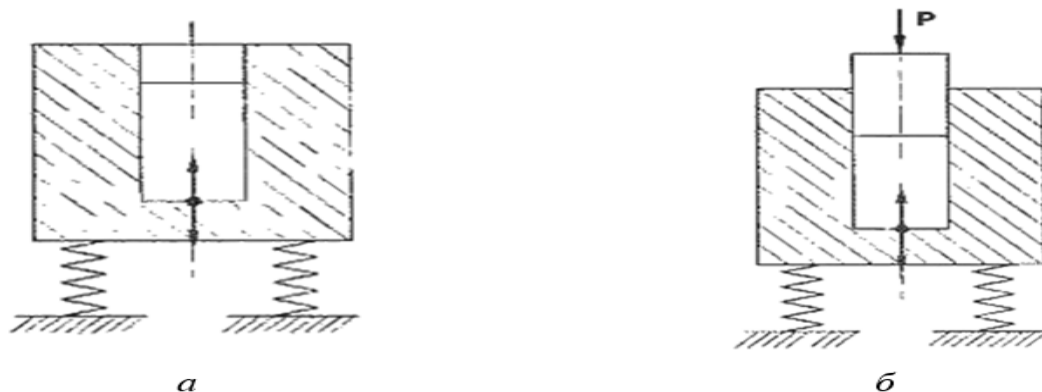


Рисунок 3.17 – Схеми віброуцілювання (а) та вібропресування (б)

Динамічне пресування відрізняється малою тривалістю (10^{-1} – 10^{-3} с) і високою (до 3 000 м/с) швидкістю переміщення порошку. При цьому на поверхні глибиною близько 100 нм виникає тиск, що досягає 40 ГПа. Інтенсивний механічний вплив супроводжується ущільненням заготовок до $K_{mv} = 0,95$ – $0,98$, диспергацією і амортизацією частинок твердої фази, що істотно знижує температуру спікання.

Джерелом енергії за динамічних методів пресування слугує енергія вибуху або ударна хвиля, що виникає у разі електричного розряду в рідині (електрогідравлічний ефект). У першому випадку ущільнення порошку відбувається під впливом газів, що утворюються під час вибуху через металевий пуансон, пісок, воду або гуму. Адіабатичне стиснення порошку супроводжується підвищенням температури до 1 000 °С.

Під час електрогідроімпульсного пресування заготовці передається енергія ударної хвилі з амплітудою тиску від 10 МПа до 100 МПа, що виникає у разі високовольтного електричного розряду в рідині.

На сьогодні ці методи мають обмежене поширення, але становлять інтерес для виготовлення кераміки зі спеціальними властивостями, особливо з ультрадисперсних і тугоплавких порошків.

Тема 3.6 Пластичне формування

Цей метод формування застосовують для виготовлення посуду, електроізоляторів, каналізаційних труб, будівельної цегли, тобто для мас, що містять глину.

Процеси пластичного формування здавна ґрунтувалися на використанні відповідної природної сировини – глин і каолінів, що утворюють під час зволоження водою тістоподібні маси, здатні до

пластичної течії, тобто до зміни форми без розриву суцільності під впливом прикладених зовнішніх сил і до її збереження після зняття цих зусиль.

Основою процесів пластичного формування систем, що складаються з високодисперсних мінеральних часток і пластифікувальних рідин (або суспензій, емульсій, гелів), є цілий комплекс досить складних фізико-хімічних явищ. Незважаючи на велику кількість виконаних досліджень, теоретичні основи цих процесів, а також методи оцінки формувальних властивостей розроблені не достатньо.

Пластичні формувальні маси розглядають у сучасному сенсі як висококонцентровані суспензії дисперсних мінеральних часток.

Об'ємний вміст дисперсійного середовища або рідкої зв'язки L в пластичних керамічних масах становить від 30–35 % до майже 50 %.

Для мас на основі глинистого сировини ваговий вміст зв'язки за різних способів пластичного формування може перебувати в межах від 15 % до 25 %.

Пластичність керамічних мас на основі глин і каолінів обумовлюється їх здатністю утворювати під час взаємодії з водою гідратованої оболонки особливої структури, з орієнтацією молекул води і аномально високою в'язкістю.

У пластичних керамічних масах іншого мінерального складу більш-менш аналогічні фізико-хімічні явища і пластичні властивості також можуть бути забезпечені у разі відповідного підбору пластифікатора і повного змочування мінеральних часток.

Практичні спостереження показують, що в більшості випадків глини з широким інтервалом формувальної вологості (великим «числом пластичності») характеризуються і більш високими пластичними властивостями. На цьому засновано поділ глин на п'ять класів пластичності зі значеннями «числа пластичності»:

- високопластичні – більше 25;
- середньопластичні – 15–25;
- помірнопластичні – 3–7;
- малопластичні – менше 3;
- непластичні.

Однак цей метод оцінки пластичності не завжди правильний для керамічних мас різноманітних типів, а для оцінки глиняної сировини повинен розглядатися як орієнтовний.

Методи пластичного формування. Способи пластичного формування, що застосовуються у керамічній технології, можна розбити на три основні групи.

1. *Витискування* (або «протяжка», «екструзія») маси. Маса, що видавлюється з корпусу преса проходить через мундштук («фільтер»), набуває заданої форми. Таким чином одержують прямокутні бруси (суцільні або з поздовжніми порожнинами), циліндричні стрижні, трубки тощо, нарізані потім на вироби необхідного розміру. Однак у багатьох випадках при цьому отримують не напівфабрикат необхідної конфігурації, а тільки заготовки для подальших процесів пластичного формування або для обробки різанням (обточування, оправлення). Цей спосіб – з отриманням оформленого напівфабрикату або заготовок – застосовують практично у всіх різноманітних керамічних виробництвах, що використовують пластичні маси.

2. *Допресування* (або штемпельне пресування, штампування) полягає в додатковому обтискуванні заготовки, вміщеній в форму, у разі поступального руху штемпеля. Застосовують його у виробництві деяких видів виробів, переважно з грубозернистих мас (шамотні вогнетриви пластичного формування, кислототривка цегла, черепиця). Допресування має на меті отримати напівфабрикат необхідної форми, з точними розмірами, необхідною поверхнею граней і чіткими кутами. При цьому не досягається помітного підвищення щільності напівфабрикату порівняно з щільністю заготовки, отриманої способом протягування, оскільки пластична маса (особливо вакуумована) є практично нестискальною. Причина нестиснення – незначний вміст вільних («повітряних») пор, і тим більше сполучених, з яких повітря може бути витіснене під час стиснення. Тому на штемпельних пресах (найчастіше механічних – важільних або фрикційних) величина тиску, необхідного тільки для швидкої деформації заготовки, не перевищує 2–5 МПа, а пристроїв для регулювання тиску немає.

3. *Розкочування* тілом обертання, засноване на поступовій деформації заготовки, що обертається під час натискування формуючого тіла (шаблону, ролика, пуансона тощо). Застосовують його насамперед під час формування тонкостінних виробів з фарфору і фаянсу (тарілки, блюдця, чашки), а також для формування деяких видів фарфорових ізоляторів.

Розкочування маси у вигляді заготовок круглої форми є основним методом формування посуду, який заснований на поступовій деформації

заготовки, що обертається у разі впливу формуючого тіла. Заготовку з вологістю 18–22 % поміщають на порувату форму, де вона набуває обертального руху, і поступово притискають до форми обертним у тому ж напрямку шаблоном. Надлишок маси після формування за необхідності зрізають. За рахунок різниці швидкостей обертання ролика та шпинделя (від 80 об/хв до 160 об/хв залежно від розміру виробу) виникає тангенціальна різниця лінійної швидкості заготовки і ролика, що збільшується від центральної осі до краю. Абсолютна швидкість обертання заготовки залежить від її міцності на розрив і зчеплення з формою. Для формування використовують ролики з гідрофобної пластмаси або підігрівають металеві ролики з метою зменшення тертя на межі поділу маси і ролика. Форми виготовляють з гіпсу, епоксидних смол з наповнювачем або з полівінілхлориду. Пластмасові форми мають оборотність понад 5 000 циклів і дозволяють сушити напівфабрикат за температури 80–85 °С.

Формування методом протягування або видавлювання здійснюють на шнекових або на поршневих пресах (рис. 3.18). Основною перевагою шнекових пресів є безперервний характер процесу, що обумовлюється поданням маси за допомогою шнека.

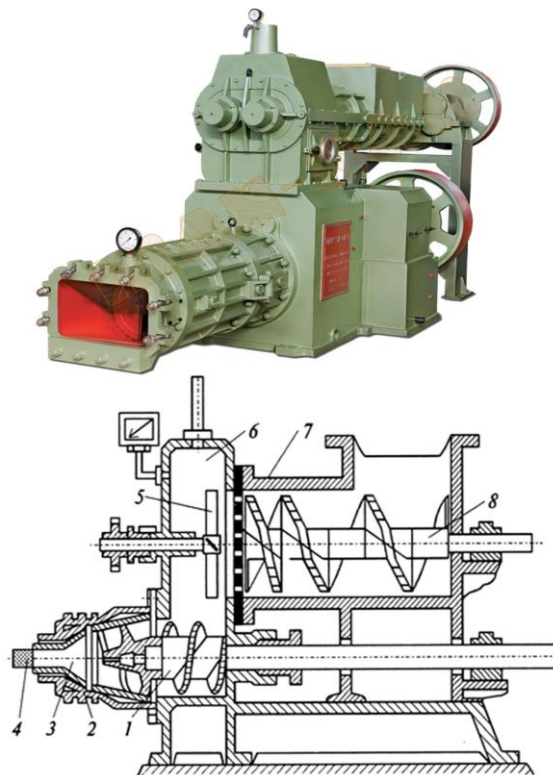


Рисунок 3.18 – Шнековий (стрічковий) вакуумний прес:

1 – шнековий вал; 2 – пресова головка; 3 – мундштук; 4 – глиняний брус;
5 – крильчатка; 6 – вакуум-камера; 7 – решітка; 8 – глином’ялки

Поршневі преси вимагають періодичної зупинки з відведенням поршня і закладкою маси в циліндр преса, що погіршує їхню продуктивність. Однак порівняно зі шнековими пресами вони мають деякі переваги: в них усуваються дефекти структури (кільцева завилькуватість тощо), пов'язані з поданням маси за допомогою обертаючих лопатей.

Крім того, на поршневих пресах можна створити значно більші тиски в масі. Вони можуть досягати десятків мегапаскалей, тоді як в шнекових пресах тиск зазвичай не перевищує 0,5–1,0 МПа.

Шнекові преси (які зазвичай називають «стрічковими») застосовують для виготовлення багатьох масових видів виробів за допомогою пластичного формування в будівельній, тонкій кераміці та у вогнетривкій промисловості.

Поршневі преси використовують лише для виготовлення окремих видів технічної кераміки, коли масштаби виробництва невеликі, а вимоги, що висуваються до однорідності та щільності будови напівфабрикату, вельми високі.

Розрізняють також горизонтальну і вертикальну протяжку виробів: першу застосовують майже для всіх видів суцільних, масивних виробів, другу часто використовують для формування порожнистих виробів з відносно тонкими стінками для того, щоб власна вага трубки перешкоджала її викривленню у разі недостатньо рівномірного виходу маси з мундштука. Водночас у разі вертикальної протяжки не виникають поперечні деформації (м'яття).

Тема 3.7 Лиття керамічних напівфабрикатів із рідких мас

Серед способів формування керамічних виробів литтям можна виділити три основні групи:

1. Лиття з водних суспензій у поруваті (переважно гіпсові) форми. У поруватих формах в процесі водовіддачі утворюється («набирається») тіло виливки з певною щільністю і механічною міцністю, достатньою для вилучення з форми та подальшого транспортування і сушки.

2. Гаряче лиття з суспензій з розплавленим органічним пластифікатором, що здійснюється в металевій формі. Дисперсійне середовище таких суспензій (переважно розплавлений парафін або

композиції на його основі) твердне в результаті тепловіддачі у металевій формі, після чого з останньої витягають зміцнені виливки;

3. Лиття тонких плівок із суспензій, що містять зв'язку, яка складається з високополімерної речовини, розчиненої в розчиннику, що швидко випаровується. Під час лиття розчинник випаровується, і полімерна речовина обумовлює міцність відлитої плівки.

Зазначені способи застосовують переважно для формування виробів з тонкоподрібнених мас, хоча під час водного лиття в деяких випадках використовують глиновмісні маси з грубозернистими опіснювачами. Лиття з водних суспензій використовують у різних сферах керамічної технології (виробництво господарської та будівельної кераміки, технічної кераміки і вогнетривів), а гаряче та тонкоплівкове лиття – майже виключно в виробництві технічної кераміки.

Концентровані суспензії, що застосовуються для всіх процесів керамічного лиття, прийнято називати **керамічними шлікерами**. Вміст рідини в суспензії складає 45–70 об. %.

Незважаючи на найважливіші технологічні і фізико-хімічні відмінності між названими процесами, необхідно виділити загальні вимоги, що висуваються до зазначених груп шлікерів:

1. *Однорідність* у всьому обсязі шлікера (яка характеризується співвідношенням у ньому мінеральних компонентів і рідини, а також зерновим складом мінеральної частини) не повинна істотно порушуватися під впливом осідання твердих частинок під час його зберігання і в процесі лиття.

2. *Хороша текучість* шлікера (низька в'язкість) за досить високої концентрації дисперсної фази. Під час лиття водних суспензій із підвищенням концентрації зменшується кількість відданої вологи і тим самим – тривалість процесу водовіддачі; під час гарячого лиття висока концентрація шлікера знижує витрату пластифікатора і підвищує відносну щільність напівфабрикату.

Лиття з водних шлікерів застосовують у двох основних варіантах: «зливний» і «наливний» способи, а також їхню комбінацію (рис. 3.19). В обох випадках порожнину поруватої (гіпсової або іншої) форми заливають шлікером. Зливний спосіб застосовують для виготовлення порожнистих тонкостінних деталей, найчастіше з товщиною стінки до 3–5 мм, наливний спосіб – для виготовлення суцільних, а також порожніх товстостінних деталей.

В останньому випадку здійснюється двосторонній набір стінки з відсмоктуванням води у зовнішню гіпсову форму і в гіпсовий сердечник.

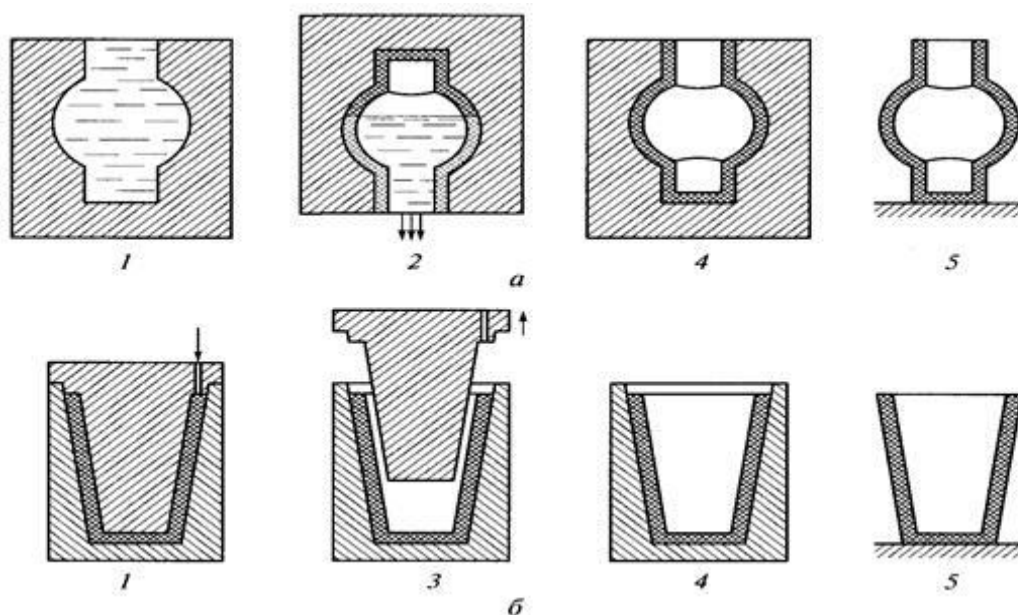


Рисунок 3.19 – Схеми способів лиття з водних шлікерів:

а – зливний, б – наливний;

1 – заливка шлікера; 2 – зливання надлишків шлікера; 3 – розкриття форми;
4 – висихання виробу; 5 – відформований виріб

Як під час зливного, так і під час наливного лиття після закінчення основного фільтраційного процесу дифузії води з заготовки у форму триває. У разі зниження вологості заготовки зменшується її обсяг (усадка), що сприяє відділенню заготовки від форми.

У виробництві багатьох видів технічної кераміки додавання глинистого компонента у шлікер не допускається. Особливо поширене лиття безглинистих шлікерів з високовогнетривких оксидів і деяких з'єднань (титанатів, цирконатів) для виготовлення конденсаторів. Тому для цього оксиду процес водного лиття майже не застосовують. Здійснення досить ефективної технології шлікерного лиття для тугоплавких оксидів можливо у разі заміни дисперсійного водного середовища, наприклад, на спиртове.

Лиття тонких плівок. Крім шлікерного лиття в поруваті форми в керамічній технології (наприклад, для виготовлення конденсаторів) знаходить застосування лиття тонких плівок на гладкі органічні або металеві підкладки. У цьому випадку використовують шлікери із доданими у них високомолекулярними сполучними домішками, що забезпечують

зміцнення плівки після її висихання на підкладці.

Для приготування шлікера використовують синтезований дрібнодисперсний порошок ($S = 10\,000\text{ см}^2/\text{г}$) заданого фазового складу. Як комплексне в'язуче застосовують розчин високополімерних речовини (каучуку, полівінілбутираля тощо) у розчиннику (ацетон, бензин, етиловий спирт тощо). Приготування шлікера здійснюється в обертових порцелянових барабанах. Шлікер зазнає вакуумування і передається на установку для лиття. Лиття плівок здійснюється через щілинні фільтри на рухому підкладку (полімерна або металева стрічка) (рис. 3.20).

Товщина плівки, що відливається (від 30 мкм до 100 мкм) регулюється швидкістю руху підкладки або висотою щілини фільтра. Під дією витяжної вентиляції розчинник випаровується, а частина високополімерної речовини надає відлитій плівці міцність і еластичність. Керамічна плівка відокремлюється від підкладки, розрізається на окремі смуги або намотується на бобину. Щоб уникнути злипання шари плівки перекладаються цигарковим папером.

Керамічні плівки використовуються в якості діелектрика для електричних конденсаторів, котушок індуктивності і підкладок інтегральних схем.

Гаряче лиття. Гаряче лиття шлікерів на органічних пластифікаторах є на сьогодні найважливішим способом формування виробів складної конфігурації у виробництві технічної кераміки.

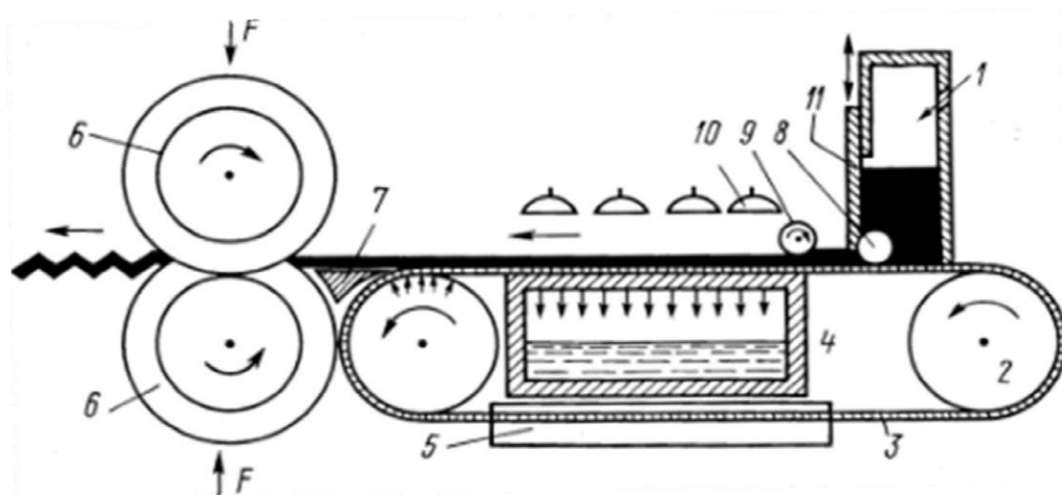


Рисунок 3.20 – Схема установки для плівкового лиття:

- 1 – напірний ящик (або екструдер); 2 – привід; 3 – транспортування стрічки (сітка з бронзи або синтетичних матеріалів); 4 – відсмоктувач;
- 5 – очищення та сушіння стрічки; 6 – формувальні вальці; 7 – приймальний пристрій; 8 – пристрій для напуску шлікера або мундштук;
- 9 – вирівнювач; 10 – інфрачервоні випромінювачі; 11 – засув

Основною особливістю цього способу є отримання шлікерної композиції у текучому (малов'язкому) стані шляхом її підігріву до температур, що спричиняють плавлення твердої технологічної зв'язки. Розрізняють два типи органічних речовин, які застосовуються під час гарячого лиття: так звані «термопластичні» і «термореактивні» сполучні.

Термопластичні сполучні, зазвичай парафін і композиції на його основі, що плавляться за температур близько 50–70 °С, здатні необмежено (зворотно) переходити з твердого стану в рідке. Тому затвердіння виливків досягається простим охолодженням. Однак під час випалювання кераміки нагріті виливки знову проходять через стадію розм'якшеного та рідкого стану, що викликає необхідність застосування особливих режимів для видалення зв'язки та збереження форми виробів.

Термореактивні сполучні мають найчастіше більш високу температуру плавлення (до 150–200 °С), тверднуть необоротно з витримкою в нагрітому стані за температур, що забезпечують досить швидке протікання процесів конденсації або полімеризації. Використання подібних сполучних, наприклад, на основі фенолоформальдегідних і сечовиноформальдегідних смол, помітно ускладнює процес і режими лиття, ускладнює використання відходів і браку під час лиття (переплавлення неможливе), але одночасно спрощує кінцевий випал кераміки, виключаючи особливий процес попередньої термічної обробки для видалення сполучного.

Мінеральні компоненти додають до складу термопластичних шлікерів після попередньої термообробки і тонкого подрібнення до питомої поверхні в межах від 3 000 см²/г до 10 000 см²/г.

Основним компонентом дисперсійного середовища шлікера є парафін – суміш твердих граничних вуглеводнів, що отримується під час переробки нафти. Крім парафіну окремо або в поєднанні з ним для приготування шлікерів можуть бути використані й інші термопластичні речовини, наприклад, стеарин, віск, церезин.

Загальний об'ємний вміст зв'язки для шлікерів на чистому парафіні складають приблизно 50 %, для шлікерів із домішкою ПАР – 35–40%.

Процес приготування шлікерів для гарячого лиття зводиться до інтенсивного перемішування розплавленого парафіну з попередньо нагрітим мінеральним порошком. Шлікер перемішують в апаратах – реакторах, спеціальних обертових конверторах, пропелерних мішалках – за температурі 80–90 °С, що перевищує приблизно на 20 °С оптимальну

температуру лиття.

На якість виливків впливає і температура зливання шлікера, що визначає його в'язкість. Зайве зниження температури погіршує плинність та прискорює затвердіння, що може привести до недоливу (особливо за наявності тонкостінних ділянок і складної конфігурації виливки). Перегрів шлікера, що збільшує внутрішню усадку, може зменшити щільність виливки і, крім того, підвищити загальну тривалість затвердіння.

Найчастіше оптимальна температура шлікера становить 65–70 °С, температура форми – 10–20 °С.

Спосіб безперервного гарячого лиття призначений для формування трубок, стрижнів та інших подібних виробів.

Тема 3.8 Сушіння керамічних напівфабрикатів

Сушіння – один з основних процесів, що застосовуються для всіх керамічних виробів. Від нього залежить їхня якість, економіка виробництва (10–12 % від вартості). Капітальні вкладення на установку сушильного агрегату збільшуються зі збільшенням тривалості сушіння. Подовжується весь технологічний цикл (вузьке місце). Потрібно прискорювати сушку, не допускаючи тріщин.

Теоретичні основи сушіння. Під час сушіння глини відбувається не тільки зниження вологості, але і зміна її фізико-механічних властивостей. Пересушена до втрати хімічно зв'язаної води глина втрачає сполучну здатність, нерівномірна волога спричиняє розтріскування у сушці і у випалюванні. Приховані дефекти формування (наприклад, завилькуватість) можуть бути причиною тріщин під час сушіння, а у разі правильного режиму сушки можуть не впливати на якість виробів. Пересушені вироби не витримують легких ударів через свою крихкість.

Зміна вмісту води і температури матеріалу під час сушіння. На початку сушіння через різниці парціальних тисків водяної пари на поверхні виробу і в навколишньому повітрі волога починає випаровуватися з поверхні матеріалу. Через перепад вологовмісту в ньому з'являється потік води від центру до периферії. Якщо пари всередині виробу не встигають відділитися, відбувається його розрив від надлишкового тиску (може бути вже за 70 °С). Тому швидкість сушіння повинна забезпечувати вихід води, яка розподіляється у виробі параболічно. Сушіння припиняють, коли у всіх видів продукції вміст

вологи стане таким же як вміст води навколишнього середовища, до якого вони можуть бути висушені. Напівфабрикати сушать до вологості 2–3 %, а кускову глину – до 8–12 %.

Вологість залежить від властивостей матеріалу: зі збільшенням кількості глини вона зростає і час сушки подовжується. Додавання опіснювача прискорює її. Не можна вивантажувати матеріал із залишковим вмістом води нижче рівноважної води в цеху. Це сприяє утворенню тріщин за рахунок поглинання води з повітря і нерівномірного розподілу її у виробах.

Усадкові деформації й тріщини. Усадка глини під час сушіння – причина утворення тріщин. Спочатку висушуються кромки і зовнішні шари виробу. При цьому поверхневі сили, які прагнуть скоротити розміри виробу, створюють на внутрішніх шарах стискувальну дію, а на зовнішніх – розтяжку, вони розтріскуються. Тріщини можуть бути зовнішні і внутрішні. Механізм їх виникнення такий. Зовнішні шари, досягнувши рівномірного вмісту води, не дають усадки. А внутрішні шари, продовжуючи зменшення вмісту води, дають усадку. Оскільки між зовнішнім і внутрішнім шарами існує жорсткий зв'язок, це спричиняє напруження розтягу в центральних шарах виробу (тріщини всередині виробу або видимі, що не доходять до країв). Якщо виріб з одного боку сохне швидше, ніж з іншого, з'являються вигини (деформації) у бік максимальної швидкості видалення води. Це відбувається навіть у глиняній цегли з товстими стінками.

Визначення тривалості та режиму сушіння. Тривалість сушіння залежить від температури, відносної вологості, вмісту води, швидкості руху теплоносія. Поєднання цих показників та їхню динаміку називають режимом сушіння. Оптимальний режим повинен забезпечити швидке висушування виробів до необхідної вологості без деформацій і тріщин за найменших витрат енергії.

Існують три методи підбору режимів сушки:

1. *Експериментальний* (метод «проб»). Пробують кілька режимів (не вдаючись у суть причин утворення дефектів) і вважають оптимальним режим, що забезпечує мінімальний термін сушки цих виробів без дефектів. Це тривалий і дорогий метод, не завжди найкращий.
2. *За даними про фізичну природу дефектів* складають рівняння, що описують процес. Знаходять експериментально властивості, що входять у рівняння, і за ним розраховують оптимальний режим.

3. За рівнянням, що описує процес утворення дефектів, складають критерії подібності, які потім знаходять експериментально і за ними розраховують параметри сушки.

Головна причина виникнення тріщин – досягнення граничних перепадів вмісту вологи між центром виробу і поверхнею, за яких напруги перевершують межу міцності матеріалу. Отже, завдання розрахунку зводиться до визначення мінімальної тривалості сушіння, за якої перепади вмісту вологи **не будуть** досягати критичних величин.

Методи зниження дефектів під час сушіння. Парове зволоження глини – збільшує початкову температуру глини, прискорює сушку внаслідок збігу напрямків потоку тепла і вологи у матеріалі. За браком парозволоження спочатку відбувається не сушка, а дозволоження виробів за рахунок конденсації вологи з теплоносія (швидкість сушіння негативна). Вироби, сформовані з парозволоженням глини, починають сохнути відразу, з першого моменту сушіння.

Підігрів глини в сушильному барабані прискорює сушку аналогічно парозволоженню. Це доцільно з вологістю матеріалу вище за формувальну.

Опіснення глини знижує усадку і дозволяє прискорити сушку без утворення тріщин, збільшити вологопроникність матеріалу. Додавання тирси – найбільш ефективний спосіб підвищення тріщиностійкості цегли, що пояснюється її армувальною дією (довжина тирси більше довжини глинистих частинок), зростанням міцності виробу і збільшенням вологопроникності.

Вакуумування глини збільшує їхню пластичність, еластичність і міцність сирцю, дозволяє застосовувати більш жорсткі режими сушіння.

Додавання гіпсу в глину теж підвищує міцність граничного напруження зсуву. Додавання гасу (0,5 % від маси сухої глини) діють як ПАР і збільшують вологопроникність, прискорюючи сушку.

Додавання високопластичних глини підвищують міцність, що важливо для плоских тонкостінних виробів (черепиці). Під час додавання у шлікер усувають тріщини за відливання. Рециркуляція теплоносія підвищує тиск водяної пари (P_c), уповільнюючи вологообмін і перепад вологовмісту за товщиною виробу.

Основні типи сушки керамічних матеріалів. Природну сушку проводять на відкритому повітрі у виробничих приміщеннях без додаткового підведення теплоти. Вона є основним способом сушіння виробів великого габариту і складної форми, оскільки виключає появу

значних градієнтів вологості. У деяких випадках природну сушку додатково сповільнюють, закриваючи заготовки вологою тканиною.

Штучна сушка пов'язана з підведенням теплоти ззовні. Поширена конвективна сушка розведеними димовими газами, гарячим повітрям із зони охолодження тунельної печі або спеціально нагрітим повітрям. Конвективну сушку проводять у камерних або тунельних сушилках. Її швидкість невисока і гальмується термовологопровідністю від поверхні до центру виробу. Для інтенсифікації використовують попередній прогрів заготовки теплоносієм з високою температурою та 100 % вологістю з подальшим зменшенням його вологості.

Радіаційна сушка заснована на використанні електричних випромінювачів, газових пальників або ламп інфрачервоного світла. Нагрівання випромінюванням забезпечує випаровування води як з поверхні, так і з обсягу заготовки. Радіаційна сушка особливо ефективна на кінцевій стадії. Часто сушку проводять радіаційно-конвективним способом: на першій стадії основним процесом є конвективний теплообмін, а на кінцевих – радіаційний. Під час сушіння великогабаритних виробів випромінювачі розміщують у внутрішньому обсязі заготовки (тигля, корпусу ізолятора).

Контактну сушку проводять за безпосереднього зіткнення заготовки з нагрітою поверхнею.

Сушка струмами високої частоти заснована на поглинанні енергії електромагнітного поля заготовкою, що є у вологому стані провідником електричного струму. Вироби нагріваються до температур вище температури навколишнього середовища. Вологопровідність та термовологопровідність у напрямку збігаються.

Під час контактної електросушіння через тіло заготовки пропускають змінний струм. Збільшення опору зі зниженням вологості заготовки збільшує тепловиділення і підвищує швидкість сушіння.

Тема 3.9 Випал керамічних матеріалів

Випалюванням називається високотемпературна обробка керамічного напівфабрикату, в результаті якого виходить тверде каменеподібне тіло, стійке проти механічних і фізичних впливів.

Випал є завершальним і одним з найбільш складних етапів у виробництві кераміки. У результаті випалення виріб набуває нову

структуру, що характеризується каменеподібним станом і такими цінними будівельними якостями, як високі щільність, водостійкість, міцність, морозостійкість, кислотостійкість.

Випал архітектурно-будівельних керамічних виробів відбувається в інтервалі температур 900–1 200 °С.

Найголовніші властивості керамічних матеріалів (міцність, щільність, термостійкість, проникність, кислотостійкість) значною мірою обумовлені їхнім фазовим складом. Постійним структурним елементом керамічного матеріалу є пори, їхня кількість і розмір. Під час випалювання керамічних матеріалів, виготовлених з глин різного мінералогічного складу, утворюються пори різних конфігурації й розмірів. Залежно від функціонального призначення під час фільтрації рідин через керамічні вироби пори класифікуються на відкриті та закриті.

Під час нагрівання глин до температур початку спікання утворюються найдрібніші пори, які у разі подальшого нагрівання зникають стрибкоподібно, прискорюючи спікання.

Великі ж пори гальмують спікання і збільшуються в розмірах у разі підвищення температури. Серед відкритих пор зустрічаються непроникні (тупикові) і проникні.

Зі свого боку, проникні пори ділять на каналні (великі $d > 5$ мкм), неканалні (мертві простори) і дрібні $d < 5$ мкм, капілярні (умовна поруватість), некапілярні.

Фізико-хімічні зміни і фазові перетворення керамічна маса зазнає на різних стадіях випалу. Розрізняють переважно три періоди випалу: *підігрів, випал і охолодження*.

Перший період випалу – підігрів складається зі стадії завершення сушіння (повного видалення вологи) і підігріву до температури випалу, а охолодження – зі стадії визрівання і охолодження. На початку першого періоду випалу сирцю в печі відбувається випаровування вологи.

До закінчення стадії сушки виділення вологи слабшає і зовсім припиняється, після чого настає стадія власне підігріву, що протікає в інтервалі температур від 110 °С до 400 °С.

Під час нагрівання напівфабрикату керамічних виробів до 200 °С виділяється вільна гігроскопічна волога з глини. Цей процес характеризується поглинанням тепла (ендотермічним ефектом). При цьому утворюється водяна пара, яка у разі занадто швидкого підйому температури може розірвати виріб. До кінця першого періоду з глини

починає випаровуватися хімічно зв'язана вода.

Другий період випалу – це період, протягом якого здійснюється власне випал виробів.

На початку цього періоду, із підвищенням температури від 400 °C до 700 °C продовжує випаровуватися хімічно зв'язана вода (не нижче 550–590 °C), вигорає паливо, а глинисті мінерали, руйнуючись переходять в нове з'єднання – мета каолініт.

У разі 450–600 °C глинисті мінерали дегідратуються (видаляється кристалізаційна волога). Цей процес супроводжується невеликою усадкою матеріалу.

У разі 300–900 °C розкладаються і вигоряють з глини органічні і карбонатні домішки.

У разі 300–400 °C – розкладаються карбонати заліза. У разі 600–700 °C – розкладаються карбонати магнію. У разі 800–900 °C – розкладаються карбонати кальцію.

Тобто в інтервалі температур 700–900 °C у складі маси, що випалюється починають з'являтися вільні MgO і CaO в результаті розкладання карбонатних домішок і виділення вільного CO₂.

З їхньою появою між утвореними компонентами починають протікати реакції у твердому стані, в результаті яких в кінці цього температурного інтервалу утворюється керамічний черепок – кам'яниста міцна маса, яка не розмокає у воді.

У разі 800–850 °C починають руйнуватися кристалічні решітки глинистих мінералів з тільки що утвореного метакаолініту. У глині з'являється рідка фаза, в якій розчиняються глинисті мінерали, в результаті чого виникають явища усадки, які протікають до спікання глинистої маси. Ця усадка на відміну від повітряної називається **вогневою усадкою**. Вона пояснюється поверхневим натягом розплаву, який стягує частки, а крім того усадка обумовлена також рекристалізацією новоутворень, що відбувається зі зменшенням розмірів кристалів. Величина вогневої усадки залежить від ступеня запісоченості глин, і може коливатися від 1 % (для сильно запісочених) за рахунок модифікаційних перетворень кварцу до 8 % і більше. Її враховують поряд з повітряною усадкою під час визначення внутрішніх розмірів вихідних отворів мундштуків.

З точки зору тріщиностійкості сирцю цей період найбільш небезпечний, оскільки він пов'язаний із руйнуванням кристалічної решітки глинистих мінералів і структурними змінами черепку.

Із підвищенням температури випалу до 1 100 °С позитивні властивості, придбані черепком – міцність, водостійкість, морозостійкість тощо – посилюються і стабілізуються.

Цьому сприяє перебіг фазових перетворень, початок яких в легкоплавких глинах відбувається за температур вище ніж 800 °С.

Після усадки за температури вище ніж 950–1 100 °С глина розм'якшується і в процесі розм'якшення ущільнюється – легкоплавкі з'єднання заповнюють пори між зернами скелета – більш тугоплавкими частинками, внаслідок чого керамічна маса набуває великої щільності – спікається.

На спечуваність впливають мінералогічний та хімічний склади глини, а також домішки, що зустрічаються в глинах і домішках у масі.

Температурний інтервал від початку спікання (усадки) до температури початку плавлення (початку спучування) глини називають *інтервалом спікання*. Інтервалу спеченого стану відповідає різниця між температурами початку перепапу і повного спікання.

Визначення інтервалів спікання і спеченого стану дозволяють встановити оптимальну температуру випалу керамічного виробу.

За інтервалом спеченого стану оцінюють різні глини з точки зору їхньої придатності для виробництва того чи іншого виду керамічних виробів, підбирають необхідний тип печі для випалу.

Інтервал спікання для легкоплавких глин складає 50–100 °С, а вогнетривких до 400 °С. Чим ширше інтервал спікання, тим менше небезпека деформації і розтріскування виробу під час випалювання.

У разі швидкого підйому температур частина домішок у виробі може залишитися невипаленою, що виявляється на зламі виробу у вигляді темної серцевини.

Третій період випалу – охолодження, протягом якого виріб зазнає термічного стискування. Охолодження обпалених виробів не менш відповідальна операція, ніж нагрів. Під час переходу з піропластичного стану в твердий необхідно затримати охолодження, щоб уникнути появи місцевих напруг і в зв'язку з цим розриву маси.

Оскільки під час нагрівання кварц (кремнезем), наявний у масі, зазнає модифікаційних перетворень у виробі, виникають додаткові напруги.

Крім того, модифікаційні перетворення кремнезему супроводжуються змінами в обсязі. Небезпечний в цьому сенсі інтервал температур 650–500 °С у зв'язку з модифікаційними перетвореннями α -

кварцу і β-кварцу, які супроводжуються об'ємними змінами, що впливає на міцність і цілісність виробу під час випалювання і, отже, на вибір відповідних режимів випалу.

Швидкий перехід через температуру 575 °C спричиняє загальне розпушення обпаленого черепка і поява у виробі тонких тріщин (холодний тріск).

Те ж саме відбувається у разі затвердіння склофази, оскільки її об'ємні зміни проходять нерівномірно.

З цієї причини під час швидкого охолодження в периферійних зонах у виробі спостерігається розпушення структури, від чого міцність його зменшується, а крихкість збільшується і навпаки, під час повільного охолодження черепок має можливість ще краще «визріти» завдяки поступовому та більш повному завершенню реакцій у рідкій фазі, рівномірному процесу поліморфних перетворень кварцу та об'ємних змін рідкої фази під час її затвердіння.

Це покращує структуру черепка, підвищує його міцність і зменшує крихкість.

Отже, в результаті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в керамічному матеріалі під час випалювання, черепок спікається, тобто керамічна маса ущільнюється, та окремі зерна зливаються в моноліт, у результаті чого черепок набуває міцності та водостійкості.

Спінання виробів різного типу. Спінання може відбуватися за рахунок утворення рідкої фази, реакцій у твердій фазі і зрощення новоутворених кристалічних форм, а також за рахунок рекристалізації первинних з'єднань.

Під час випалювання виробів будівельної кераміки зазвичай відбувається рідинне спікання.

З утворенням склофази у ній починають діяти сили поверхневого натягу, в результаті чого зерна маси зближуються, обумовлюючи усадку виробу. Зі збільшенням кількості склофази керамічна маса розм'якшується, але не втрачає здатності зберігати форму виробу, переходячи у *пропластичний стан*.

Подальше підвищення температури і збільшення розплаву призводить до деформації виробів (перепалу), а потім до здуття в результаті газоутворення у замкнених порах.

Структура глиняного пластичного тіста: агреговані шматочки глини з основної складової – кварцового піску, розподілені більш-менш

рівномірно в суспензії колоїдної фракції глини. Ця суспензія наповнена більш колоїдними фракціями глинистих мінералів і більш великими частками кварцу, а також шматочками глини – «заповнювачем суспензії» (рис. 3.21).

Під час сушіння, у міру випаровування з сирцю вологи, зерна заповнювача зближуються між собою, маючи контакт в окремих точках і гранях, і утворюють таким чином скелет висушеного виробу. Суспензія, висихаючи, тримає в облозі на скелеті свою колоїдну фракцію. Таким чином, зерна заповнювача виявляються вкритими суцільною «обмазкою» з колоїдної фракції глини (рис. 3.21, б).

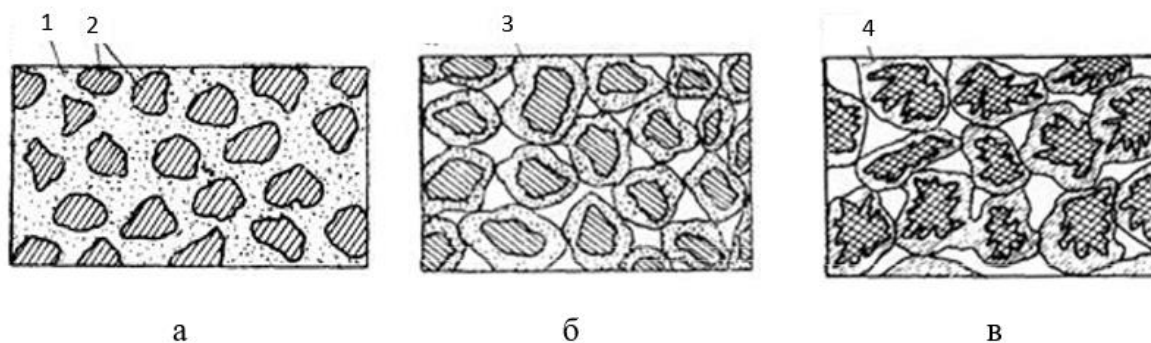


Рисунок 3.21 – Схема формування структури під час пластичного формування керамічного сирцю:

а – пластичне глиняне тісто; б – висушений сирець;

в – обпалений керамічний черепок;

1 – колоїдна суспензія; 2 – заповнювач; 3 – зв'язка, що цементує;

4 – рідка фаза

Ця обмазка є найбільш легкоплаткою частиною всієї керамічної маси, оскільки в її складі знаходяться розчинні солі. З часом нагрівання сирцю ця обмазка плавиться, утворюючи склоподібну фазу, яка цементує контактні поверхні окремих зерен. Крім того, у рідкому розплаві частково розчиняються поверхневі шари зерен заповнювача, утворюючи пересичені розчини, з яких викристалізуються нові мінеральні утворення, що цементують скелет у вигляді кристалічних зростків (рис. 3.21 в).

Рідка фаза, що утворюється на контактних поверхнях, затікає в тріщини і пори і стікає до поверхонь частинок, що ще не дійшли до контакту, збільшуючи тим самим загальну величину контактної поверхні.

Сирець сухого пресування – це не «суцільна» колоїдна суспензія з розподіленими зернами заповнювача, а «масив» сирцю утворюється механічним з'єднанням окремих зерен керамічного порошку.

Істотно відрізняється роль колоїдної фракції, вона не суцільна паутиноподібна обмазка твердих мінералів і агрегованих глинистих частинок, діє не на контактних поверхнях частинок, а всередині самих частинок. Таким чином, колоїдна фракція агрегує первинні зерна мінералів в глинистій масі, а не цементує спресовані частинки одну з одним. Рідка фаза під час випалювання розвивається не на контактних поверхнях глиняних агрегатів, а всередині. Вона не забезпечує належної цементації, а контактне спікання (як у разі точкового зварювання) (рис. 3.22). Що і пояснює знижену опірність виробів сухого пресування вигину.

Вироби сухого пресування володіють своєрідною усадкою в сирці. Кожна частка глини зазнає усадки локально та скорочується в розмірах не всього масиву сирцю, а кожної окремої частки, відсуваючись від сусідньої. Усадкові явища в сирці сухого пресування визначають появу напруг і тріщин на поверхнях спресованих глиняних частинок. Для заповнення тріщин необхідна підвищена кількість рідкої фази, що забезпечується за рахунок підвищення температури випалу.

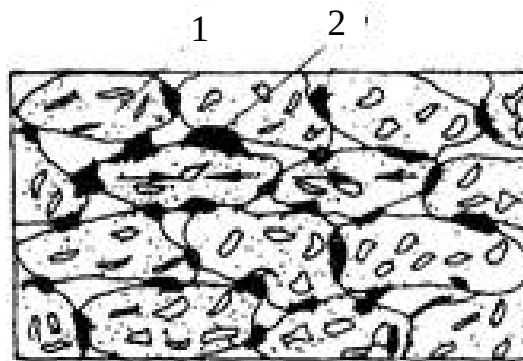


Рисунок 3.22 – Схема структури випаленого черепка сухого пресування (стрілки – напрямок усадкових деформацій окремих гранул порошку):

1 – глинисті агрегати; 2 – рідка фаза, що цементує глинисті агрегати контактним спіканням

Своєрідність структури і механізму формування керамічного черепка під час сухого пресування визначають знижений опір вигину, підвищену водо- і газонепроникність, необхідність більш високих температур випалу, застосування керамічних мас із великим інтервалом спікання.

Режим випалу. Весь процес випалу поділяється на три періоди: нагрів до кінцевої температури випалу, витримка за цієї температури та охолодження. Для кожного з цих періодів встановлюється режим. Під режимом випалу мається на увазі залежність між температурою і часом випалу, яка виражається температурною кривою випалу (рис. 3.22).

Режим випалу є комплексом взаємопов'язаних факторів:

- швидкості підйому температури;
- кінцевої температури випалу;
- тривалістю витримки за кінцевої температури;
- характеристикою газового середовища і швидкості.

Раціональним режимом випалу називається такий режим, за якого можна у найбільш найкоротший термін за мінімальної витрати палива випалити виріб без дефектів із високими технічними характеристиками.

У піч сирець надходить з вологістю 8–12 %, де у початковий період відбувається досушування сирцю. Інтервал температур випалу перебуває у межах:

- від 900 °С до 1100 °С для цегли, каменю, керамзиту;
- від 1 000 °С до 1 300 °С для клінкерної цегли, плиток для підлог, гончарних виробів;
- від 1 300 °С до 1 800 °С для вогнетривкої кераміки.

Вироби напівсухого пресування обпалюють приблизно на 50 °С вище, ніж вироби пластичного пресування.

Найважливіший фактор режиму випалу – залежність між хімічним складом *пічного середовища та часом випалу* (газовий режим).



Рисунок 3.22 – Температурна крива режиму випалу керамограніту

Пічне середовище є відновним у разі надлишку кисню до 1 %, нейтральним – 1,5–2 %, окислювальним – 2,5 %, сильноокислювальним – до 10 %.

Під час встановлення газового режиму для випалу виробів з тугоплавких і легкоплавких глин у період до повного вигорання вуглецю і розкладання карбонатів підтримують сильноокислювальну атмосферу, в кінцевий період – нейтральну або відновну для забезпечення повного спікання.

Тривалість випалу – один з найважливіших факторів, що визначають якість виробів і продуктивність пічного агрегату.

Відомо, що за температури 200–800 °С виділяється летюча частина органічних домішок глини і домішок, що вигоряють, доданих до складу шихти під час формування виробів і, крім того, окислюються органічні домішки у межах температури їхнього займання.

Цей період характерний досить високою швидкістю підйому температур – 300–350 °С/год, а для ефективних виробів – 400–450 °С/год, що сприяє швидкому вигоранню палива.

Потім вироби витримують за цієї температури в окислювальній атмосфері до повного вигорання залишків вуглецю.

Подальший підйом температури від 800 °С до максимальної пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки глинистих мінералів і значних структурних змін черепка, тому швидкість підйому температури сповільнюють до 100–150 °С/год, а для пустотілих виробів – 200–220 °С/год.

Після досягнення максимальної температури випалу виріб витримують для вирівнювання температури по всій його товщі, після чого температуру знижують на 100–150 °С, у результаті виріб зазнає усадки і пластичної деформації.

Із подальшим підвищенням температури відбувається спучування матеріалу, щільність його зменшується за рахунок збільшення обсягу пор. Це явище має назву перепал.

Потім інтенсивність охолодження за температури нижче ніж 800 °С збільшується до 250–300 °С/год і більше, обмеженням спаду температури можуть слугувати лише умови зовнішнього теплообміну.

Тема 3.10 Додаткові процеси обробки керамічних виробів

Глазурування та ангобування виробів. Для збільшення атмосферної стійкості, водонепроникності, стійкості від забруднень, поліпшення декоративних якостей вироби вкривають глазур'ю.

Глазур наносять на попередньо випалені або добре висушені вироби у вигляді тонкодисперсної водної суспензії – глазурованого шлікера (рис. 3.23).

Вироби вбирають вологу, і тверда речовина глазурі наноситься на поверхню щільним шаром, який під час випалювання розплавляється на ній у вигляді тонкої склоподібної плівки. Випал проводять за таким же режимом, що і випал неглазурованих виробів, за нейтрального або слабоокислювального газового середовища.

Ангобування – нанесення перед випалюванням на поверхню необпаленого виробу тонкого шару білої або кольорової глини товщиною 0,1–0,5 мм. Ангобування виробів (офактурювання) застосовують тоді, коли природне забарвлення теракотових виробів неприйнятно. Воно широко поширене у виробництві двошарової цегли і керамічних каменів.



Рисунок 3.23 – Нанесення глазурі на керамічну плитку

Декорування – фарбування природними барвниками мінерального походження та штучними фарбами. Природні барвники (оксид хрому або сурми, фрит кобальту тощо) додають до шихти. Штучними фарбами (пігментами: сумішшю металів, їхніх оксидів, силікатів, алюмінатів тощо)

виконують підглазурне розфарбовування. Після висихання вироби вкривають прозорими глазурями та випалюють. Іноді виконують надглазурне фарбування виробів пігментами і повторно обпалюють їх в муфельних, електричних або полум'яних печах за температури нижче ніж температура плавлення глазури 600–900 °С протягом 8–10 хв і потім повільно охолоджують. В якості сполучних у керамічні фарби на стадії нанесення додають глюкозу, гліцерин, декстрин, скипидар та оліфу.

Глазури класифікують:

- *за прозорістю*: прозорі та непрозорі (глухі);
- *за блиском*: блискучі, матові, та проміжні з різним ступенем блиску;
- *за забарвленням*: безбарвні й кольорові;
- *за типом одержання*: фритовані, полуфритовані, сирі;
- *за складом*: боро-цирконові, свинцевовмісні, безсвинцеві тощо.

Непрозорі глазурі часто називають емалями, або глухими глазурями.

Прозорі нефарбовані глазурі іноді називають флюсами. Яскраво забарвлені легкотопкі глазурі мають стару назву «поливи» (рис. 3.24).



Рисунок 3.24 – Яскраві легкотопкі глазурі – «поливи»

Глазури використовують в якості флюсів під час приготування підглазурних фарб, ангобів, а кольорові глазурі – безпосередньо в якості фарби, наприклад, у майоліковому розписі. Відходи глазури можна використовувати як домішку в керамічних масах для зниження температури їх випалу.

Дефекти під час глазурування та їхні причини. Зовнішній вигляд

керамічного виробу залежить від якості глазурювання. У випаленому виробі можуть виникати дефекти глазурного покриття.

Цек – тонкі (волосяні) тріщини на поверхні, що виникають у разі невідповідності коефіцієнтів термічного розширення глазурі і черепка. Цек зростає зі збільшенням щільності глазурного шлікера, товщини шару глазурі, у разі недоплавленого фрити. Стійкість глазурі до цеку підвищується зі збільшенням в її складі SiO_2 , CaO і MgO за рахунок зменшення вмісту Na_2O і K_2O , додавання в масу 3–4 % тальку. Крім того, схильність глазурі до цеку зменшує її тонкий помел.

Збірка – глазур, що стягується в крапельки і складки. Причинами цієї вади можуть бути занадто тонкий помел вихідних компонентів, не відповідне обдування виробів від пилу перед глазурюванням, слабе зчеплення глазурі з черепком, занадто товстий шар глазурі (0,9 мм і більше). Зчеплення глазурі з черепком можна підвищити, додаючи у глазурну суспензію 1–3 % пластичних сполучних – бентонітових глин або домішок, що розріджують.

Пліщини – неоглазуровані ділянки виробу, які з'являються від потрапляння масла на ці ділянки, а також у разі малого вмісту пластичної глини в шлікері.

Відшаровування глазурі – виникає тоді, коли коефіцієнт термічного розширення глазурі менше, ніж черепка. У цьому випадку глазурований шар під час твердіння відчуває напругу стиснення і є пружним, тому прагне зігнутися і відірватися від поверхні черепка. Розвитку цієї вади сприяє і надмірно тонкий помел глазурі. Глазур відшаровується й під час перевипалу фаянсового черепка.

Бульбашки (прищі) – різного роду здуття у глазурному покритті: утворюються вони у разі швидкого підйому температури випалу в інтервалі 800–1 000 °C. Внаслідок цього газу, що виділяються в черепку, не встигають вийти з нього до початку розплавлення глазурі. Небезпека виникнення бульбашок підсилює наявність карбонатів у керамічній масі.

Наколи – точкові западини, не заповнені глазур'ю, утворюються у разі заниженої температури попереднього випалу неглазурованих виробів, недостатньої товщини (0,5–0,6 мм) глазурного шару. Запливанню наколів сприяє зниження поверхневого натягу.

Поганий розлив, хвилястість та слабкий блиск глазурі можуть з'явитися у разі недостатньо тонкого помелу, поганого змішування компонентів перед фритикуванням і незадовільного проплавлення фрити.

4 ВИРОБНИЦТВО ВОГНЕТРИВІВ

4.1 Класифікація вогнетривких матеріалів

Вогнетривками називаються неметалеві матеріали, призначені для використання в умовах високих температур у різних теплотехнічних агрегатах і мають вогнетривкість не нижче ніж 1 580 °С.

Вогнетривкість – здатність матеріалів протистояти, не розплавлюючись, впливу високих температур. Вогнетривкі матеріали поділяються на вироби, що мають певну геометричну форму і розміри, і неформовані вогнетриви, що випускаються у вигляді порошків або мас.

Вогнетривкі вироби класифікуються за різними ознаками.

За ступенем вогнетривкості вони поділяються на:

- вогнетривкі (1 580–1 770 °С),
- високовогнетривкі (1 770–2 000 °С),
- вищої вогнетривкості (> 2 000 °С).

За формою та розмірами на:

- прямі та клинові нормальних розмірів;
- фасонні прості, складні, особливо складні та великоблочні;
- спеціальні промислові та лабораторні.

За уявною поруватістю на вісім типів:

- особливо щільні – менше за 3 %;
- високощільні – 3–10 %;
- підвищеної щільності – 10–16 %;
- ущільнені – 16–20 %;
- середньо щільні – 20–30 %;
- низькощільні – більше 30 %;
- високопоруваті – від 45 % до 75 %;
- ультрапоруваті – понад 75 %.

За мінералогічним складом вогнетриви поділяються на типи і групи, подані у таблиці 4.1.

За способом зміцнення вогнетривкі вироби класифікуються на:

- бетонні, з вогнетривким заповнювачем, гідратаційною або хімічною зв'язкою та домішками, які отримують задані властивості в результаті твердіння за нормальної температури або за температури не вище 600 °С;

- безвипальні, які отримують задані властивості під час термообробки не вище за 600 °С;
- випалені до спікання в процесі випалу;
- гарячепресовані, ті, що зазнали спікання під час пресування;
- плавильнолиті вироби.

Таблиця 4.1 – Класифікація вогнетривких виробів за мінералогічним складом

Тип 1	Група 2	Вміст основних компонентів, мас. % 3
Кремнеземні	На основі кварцового скла	SiO ₂ не менше ніж 98
	Динасові (тридиміто-кристобалітові)	SiO ₂ більше ніж 93
	Кварцові	SiO ₂ не менше ніж 85
Алюмосилікатні	Напівкислі	Al ₂ O ₃ від 14 до 28
	Шамотні	Al ₂ O ₃ від 28 до 45
	Муліто-кремнеземні (силіманитові)	Al ₂ O ₃ від 45 до 62
	Мулітові	Al ₂ O ₃ від 62 до 72
	Муліто-корундові	Al ₂ O ₃ від 72 до 95
Глиноземні	Корундові	Al ₂ O ₃ більше ніж 95
	Корундові з домішками	Al ₂ O ₃ не менше ніж 85
Глиноземно-вапняні	Алюмінат-кальцієві	Al ₂ O ₃ більше 65, CaO від 10 до 35
Високомагнезійальні	Периклазові	MgO не менше ніж 85
Магнезійально-силікатні	Периклазо-форстеритові	MgO від 65 до 85, SiO ₂ не менше ніж 7
	Форстеритові	MgO від 50 до 65, SiO ₂ від 20 до 45
	Форстерито-хромітові	MgO від 45 до 60, SiO ₂ від 15 до 30, Cr ₂ O ₃ від 5 до 15
Магнезійально-шпінелідні	Периклазо-хромітові	MgO не менше ніж 60, Cr ₂ O ₃ від 5 до 20
	Хроміто-периклазові	MgO від 40 до 60, Cr ₂ O ₃ від 15 до 35
	Хромітові	MgO не менше ніж 40, Cr ₂ O ₃ більше ніж 30
	Периклазо-шпінелідні	MgO від 50 до 85, Cr ₂ O ₃ від 5 до 20, Al ₂ O ₃ до 25
	Периклазо-шпінельні	MgO більше 40, Al ₂ O ₃ від 5 до 55
	Шпінельні	MgO від 25 до 40, Al ₂ O ₃ від 55 до 70
Магнезійально-вапняні	Периклазо-вапняні	MgO від 50 до 85, CaO від 10 до 45
	Периклазо-вапняні Стабілізовані	MgO від 35 до 75, CaO від 15 до 40
	Вапняно-периклазові	MgO від 10 до 50, CaO від 45 до 85
Вапняні	Вапняні	CaO не менше ніж 85
Хромисті	Хромоксидні	Cr ₂ O ₃ не менше ніж 90
	Високохромисті	Cr ₂ O ₃ від 60 до 90

Продовження таблиці 4.1

1	2	3
Цирконисті	Оксидно-цирконові	ZrO ₂ більше ніж 85
	Бадделейто-корундові	ZrO ₂ від 20 до 85, Al ₂ O ₃ не більше ніж 65
	Цирконові	ZrO ₂ більше ніж 50, SiO ₂ більше ніж 25
	Оксид-цирконовомісні	ZrO ₂ до 20
Оксидні	Оксидні	BeO, MgO, ZrO ₂ , CaO, Cr ₂ O ₃ , SnO ₂ – не менше ніж 97
	Оксидовмісні	Оксинітриди, оксикарбіди – не менше ніж 97
Карбонові	Графітовані	C більше ніж 96
	Вуглецеві	C більше ніж 85
	Карбоновмісні	C від 4 до 40
Карбідокремнієві	Карбідокремнієві	SiC більше ніж 70
	Карбідокремнієвомісні	SiC від 15 до 70
Безкисневі	Безкисневі	Нітриди, карбіди, силіциди та інші безкисневі сполуки – не менше ніж 50

За способом формування на:

- виробу пластичного формування;
- напівсухого пресування;
- лиття та вібролиття з текучих мас;
- гарячого пресування;
- плавильнолітї;
- випилянї з відлитих блоків або з природних гірських порід.

4.2 Технічні вимоги до вогнетривів

Вибір вогнетривів визначається їхніми властивостями, найважливішими з яких є:

- 1) здатність витримувати тривалі термічні та механічні навантаження;
- 2) скlostійкість, тобто здатність протистояти агресивному впливу розплавленої скломаси і шихти;
- 3) сталість об'єму вогнетриву за температури служби;
- 4) достатня термостійкість – у процесі експлуатації різниця температур між зовнішніми і внутрішніми шарами вогнетриву може становити 1 000 °C;
- 5) точність розмірів за великих габаритів, висока якість поверхні;

6) теплофізичні властивості: температурний коефіцієнт лінійного розширення, який є показником термостійкості;

7) теплопровідність, яка залежить здебільшого від поруватості.

Вогнетривкість визначається за стандартною методикою на спеціальних зразках – піроскопах, що мають форму усіченої піраміди заввишки 30 мм зі сторонами нижньої та верхньої основи 8 мм і 2 мм відповідно. Вогнетривкість дорівнює тій температурі, за якої вершина піроскопу, виготовленого з випробуваного вогнетривкого матеріалу, торкається підставки внаслідок деформації. Цю температуру визначають стандартним піроскопом, який встановлюється разом із випробуванням.

Розм'якшення та деформація вогнетривкого матеріалу відбуваються в результаті плавлення окремих компонентів вогнетриву й їхньої взаємодії між собою. Поява рідкої фази у вогнетривкому матеріалі призводить до деформації під дією власної ваги.

Високотемпературна міцність характеризує опір вогнетривів деформації під навантаженням за високих температур. Випробування проводять за стандартною методикою на циліндричних зразках висотою 50 мм і діаметром 36 мм. Зразок нагрівають в електропечі з навантаженням 0,2 МПа.

Під час випробувань визначають такі показники: температуру зменшення зразка на 0,6 % (температуру початку деформації); температуру зменшення висоти зразка на 4 %; температуру зменшення зразка на 10 % і 20 %.

За показниками температури початку деформації під навантаженням визначається максимальна *температура застосування (температура служби)*. Це важливий показник вогнетривких виробів, оскільки у кладці скловарної печі вони відчувають значні механічні навантаження. Температура деформації під навантаженням залежить від таких факторів:

- щільності виробів: чим менша поруватість, тим вище температура деформації;
- кількості склоподібної фази: чим вищий вміст склоподібної фази і нижче її в'язкість, тим більше відмінність між вогнетривкістю та температурою служби;
- мінералогічного складу та температури плавлення кристалічних фаз.

Як видно з графіку деформації зразків різних вогнетривів (рис. 4.1), вироби з динасу починають деформуватися за температури, близької до

температури їхньої вогнетривкості. Це пов'язано з утворенням у них тридиміту.

На відміну від динасу периклазовий вогнетрив із вогнетривкістю 2 300 °С має температуру служби 1 550 °С. Вироби зі шамоту починають деформуватися за температури нижчій, ніж температура вогнетривкості, однак вони характеризуються більш пологою кривою розм'якшення, що дозволяє у разі короткочасного перевищення температури служби зберегти стійкість кладки печі.

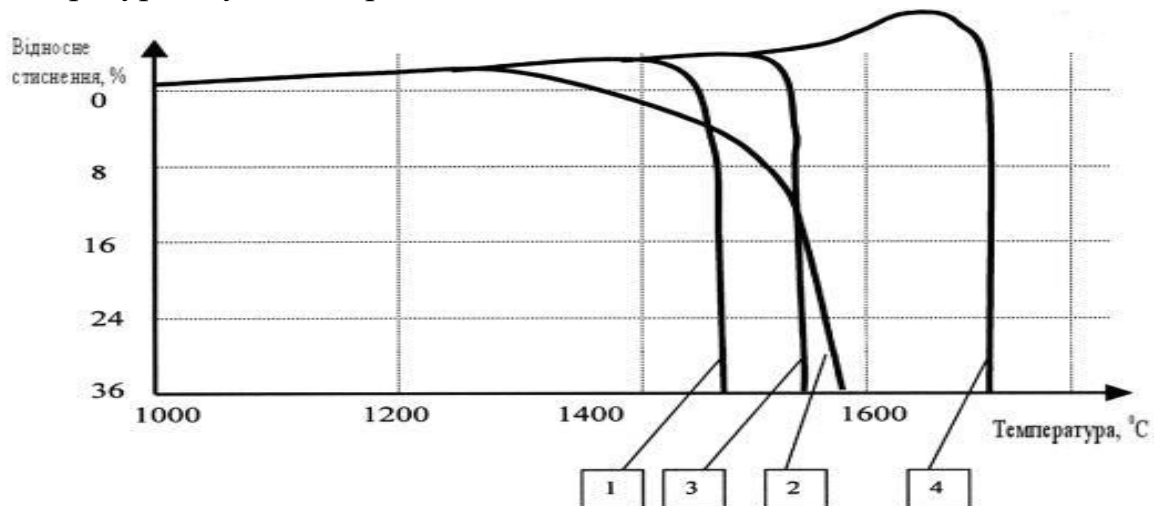


Рисунок 4.1 – Криві деформації різних вогнетривів під навантаженням:

1 – хроміт; 2 – шамот; 3 – магнезит; 4 – динас

Термостійкість вогнетривких матеріалів – здатність протистояти різким змінам температури без руйнування. Термостійкість вогнетривів визначається за двома методами. За першим методом проводять одностороннє нагрівання виробу за температури гарячого кінця 1 300 °С із витримкою протягом однієї години; холодний кінець виробу має кімнатну температуру. Потім виріб різко охолоджують у проточній воді, занурюючи гарячий кінець у воду на 50 мм. Термостійкість визначають за кількістю теплосмін, які спричинили втрату маси виробу, що дорівнює 20 %.

За другим методом виготовляють кільце, яке нагрівають зсередини. Термостійкість визначають перепадом температур, за якого кільце зруйнується. Термостійкість визначається температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), механічною міцністю, теплопровідністю, теплоємністю матеріалів та їхнім фазовим складом. Наприклад, динасові вироби витримують 1–2 теплосміни, периклазові – 1–3, а шамотні – до 50 теплосмін.

Сталість об'єму. У процесі експлуатації вогнетривів за високих температур відбувається поступова зміна їхнього фазового складу за рахунок перекристалізації, дифузійних процесів і додаткового спікання. Ці процеси супроводжуються незворотними змінами об'єму виробу внаслідок усадки або розширення у процесі служби.

Більшість вогнетривів характеризується додатковою усадкою, яка порушує щільність швів кладки стін або зводу скловарної печі. Збільшення обсягу в процесі служби характерно для динасу та пов'язане з перетворенням кварцу на тридиміт або кристобаліт. Значна зміна обсягу вогнетривкового виробу неприпустимо, оскільки це призводить до збільшення швів, порушення зв'язку між виробами і навіть руйнування кладки. Тому величина додаткового зростання або усадки нормується залежно від виду та призначення виробу.

Скlostійкістю вогнетривких матеріалів називають їхню здатність протистояти агресивному впливу компонентів шихти та склорозплаву. Від скlostійкості вогнетривів залежать термін служби скловарних печей і якість вироблюваного скла.

Використовуються динамічні і статичні методи корозійних випробувань, які можна поділити на такі групи:

- статичне випробування зразків у тиглі з обмеженим об'ємом скломаси у разі нерухомих зразків;
- статичне випробування Г-подібних зразків, поміщених у скловарну піч;
- динамічне випробування з обертанням зразків у скломасі;
- динамічне випробування з нерухомими зразками і обертанням тигля зі скломасою;
- динамічне випробування з нерухомими зразками і примусовою циркуляцією склорозплаву.

У разі динамічних методів скlostійкість оцінюють у відсотках зменшення об'єму зразка після випробування. Під час статичного випробування швидкість руйнування характеризується зміною лінійних розмірів зразка. Часто проводять порівняльні випробування вогнетривких матеріалів різних марок, у такому випадку оцінюються відносні показники скlostійкості.

Поруватість вогнетривів визначає їхню стійкість до корозії, міцність і схильність до деформації. Характеризується показниками уявної поруватості, які мають значення від нуля для плавлених виробів і

до 60–75 % для теплоізоляційних матеріалів.

Електропровідність вогнетривких матеріалів відіграє важливу роль під час футерування електричних печей. Велика частина вогнетривів, за винятком вуглецевих і карбідокремнієвих, за низьких температур є діелектриками. За високих температур із появою рідкої фази електропровідність вогнетривів істотно підвищується.

Теплофізичні властивості вогнетривких матеріалів, такі як *теплопровідність*, *теплоємність*, *ТКЛР*, є важливими показниками, що чинять великий вплив на ефективність роботи скловарної печі. Показники теплофізичних властивостей низки вогнетривів наведені в таблиці 4.2. (У зв'язку з істотним впливом поруватості матеріалів на показники ефективної теплопровідності вказані величини уявної щільності).

Таблиця 4.2 – Теплофізичні властивості вогнетривів

Вогнетривкі вироби	Теплопровідність, Вт/м·К, за температури, °С			Теплоємність, кДж/кг·К, за температури, °С			Щільність, г/см ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$
	20	500	1000	20	500	1000		
Шамотні	1,16	1,34	1,51	0,83	1,0	1,08	2,0	4,6–6,0
Динасові	1,16	1,40	1,63	0,79	0,96	1,0	1,9	11,0–13,0
Периклазові	5,82	4,66	3,5	0,92	1,08	1,19	2,6	13,0–15,0
Корундові	29,1	10,04	5,82	0,83	1,0	1,08	9,2	8,0–8,8
Бакорові	–	3,95	3,7	1,33	2,4	2,95	3,7–4,0	6,0–7,5

Теплопровідність вогнетривких матеріалів суттєво впливає на ефективність роботи скловарної печі. Вогнетривка кладка скловарних печей є ізолятором тепла й повинна мати мінімальну теплопровідність. У тих випадках, коли нагрів відбувається через стінку тигля, вогнетривкий матеріал слугує провідником тепла і тому повинен мати якомога більшу теплопровідність.

Теплоємність вогнетривких виробів є показником витрати тепла на нагрівання кладки печі та особливо є важливою під час розрахунку насадки регенераторів.

Теплове розширення (ТКЛР) вогнетривких матеріалів у теплотехнічних установках враховується шляхом створення у кладці спеціальних температурних швів.

4.3 Виробництво і основні види формованих вогнетривких матеріалів

Виробництво пресованих вогнетривів складається з таких стадій:

1. Підготовка та обробка сировини (збагачення, роздроблення, помел, попереднє висушування або випалювання або послідовно всі ці операції).
2. Приготування формувальної маси (змішування вогнетривкої сировини із зв'язувальними (клейкими) речовинами з метою отримання пластичної маси, придатної для формування (пресування) цегли-сирця.
3. Формування здійснюють на спеціальних формувальних пресах, а для виробів складної форми – за допомогою трамбування ручним способом.
4. Сушіння цегли-сирця (у разі зменшування вологи механічна міцність сирця підвищується, але водночас підвищується і його крихкість. Внаслідок цього під час сушіння у сирці залишають частку вологи, щоб запобігти появі відбиття кутів і ребер цегли під час її транспортування).
5. Випалювання (під час випалювання спочатку видаляється гігроскопічна волога, потім починаючи з 200 °С, розпадаються карбонати і гідрати, а під час нагрівання вище 800–1 000 °С у масі з'являються рідинні фази і починаються процеси перекристалізації компонентів вогнетриву, утворення нових кристалів більш стійких порівняно з вихідними). У результаті випалювання утворюється кристалічний зросток вогнетривкого компонента, за допомогою якого виріб набуває міцності за високих температур.

Алюмосилікатні вогнетриви. До алюмосилікатних вогнетривів належать вироби, що містять більше ніж 30 % Al_2O_3 та не більше ніж 65 % SiO_2 . Залежно від вмісту SiO_2 та Al_2O_3 алюмосилікатні вогнетриви поділяють на напівкислі (15–30 % Al_2O_3), шамотні (30–45 % Al_2O_3) та високоглиноземні (більше ніж 45 % Al_2O_3). Вироби, що містять від 46 % до 65 % Al_2O_3 називають силіманітовими; від 65 % до 75% – мулітовими; від 75 % до 90 % – мулітокорундовими і більше ніж 90 % – корундовими. Виготовлення вогнетривів того, або іншого виду залежить від сировини.

Шамотні вогнетривкі вироби посідають перше місце у виробництві вогнетривів (65–70 % від усього об'єму). Їхнє поширення обумовлено доступністю, низькою вартістю і необхідною термічною стійкістю (до 50 теплотмін), невеликою усадкою під час випалювання. Ці вироби

використовують для кладки басейнів ванних печей (донний брус), живильників, регенераторів, окремих елементів горшкових печей.

Одним з видів алюмосилікатної сировини для шамотних вогнетривів є вогнетривкі глини. Зазвичай вогнетривкі глини містять глинозему від 23 % до 35 % і кремнезему від 50 % до 70 %. Вогнетривкість глин визначається відсотковим вмістом каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, зі збільшенням якого вогнетривкість глин підвищується. Випалена глина називається шамотом.

Під час виробництва шамоту застосовують пластичний і напівсухий методи пресування. За першого методу виготовлення формувальна маса складається з 50–60 % шамоту та 40–50 % вогнетривкої глини. Вологість формувальної маси становить 16–25 %. Перемішану масу пресують у вигляді заготівельного безперервного бруса, який потім розрізають на брикети, близькі за формою до готових виробів. Брикети допресовують під тиском 295–590 Н/см² (30–60 атм). У разі напівсухого методу пресування склад маси не змінюється, але вологість її знижується до 7–9 % і пресування здійснюється під більшим тиском. Перевага другого способу у тому, що усадка під час випалу не більше 2–3 %. Вироби отримують більш міцними, щільними, термостійкими і майже ідеальної форми.

Сирець, отриманий за одним зі способів потім сушать і випалюють. Кінцева температура випалювання не перевищує 1 400 °С. Шамотні вироби містять від 30–45 % Al_2O_3 .

Робочі властивості шамотних виробів:

- вогнетривкість $t_{\text{вогн}} = 1\,580\text{--}1\,730\text{ }^\circ\text{C}$;
- температура початку руйнування $t_{\text{п.р.}} = 1\,300\text{--}1\,400\text{ }^\circ\text{C}$;
- гранична робоча температура $t_{\text{роб.}} = 1\,200\text{--}1\,400\text{ }^\circ\text{C}$;
- поруватість $\Pi = 20\text{--}25\text{ } \%$;
- термостійкість 50 теплоступів.

Шамотні вогнетриви поділяють за вогнетривкістю.

Марки шамоту загального призначення:

1. ША – шамот класу А (38–40 % Al_2O_3), $t_{\text{вогн}}$ не менше за 1 730°С.
2. ШБ – шамот класу Б, (35–38 % Al_2O_3), $t_{\text{вогн}}$ не менше за 1 670°С.
3. ШВ – шамот класу В, (Al_2O_3 до 36 %), $t_{\text{вогн}} = 1\,580^\circ\text{C}$.

Марки шамоту специфічного призначення:

- цегла марок ШПД-39, ШПД-41, ШПД-43 (цегла доменна) для кладки доменних печей;

– цегла марок ШКУ-32, ШКУ-37, ШКУ-39 (цегла ківшева)

для футерування сталерозливних черпаків;

– цегла марок ШАВ, ШАВ-33, ШБВ-30 (цегла ваграночна) для футерування вагранок;

– цегла марок ШСП-32 (стопорні трубки, пробки та стакани) для розливу сталі з черпака;

– цегла марок ШГСП (пробки та стакани шамотно-графітові) для розливу сталі з черпака.

У разі тривалої служби у печах шамотні вогнетриви дають додаткову усадку, причому за температур, що перевищують температуру їхнього випалу, кладка деформується і втрачає будівельну міцність.

Високоглиноземні вогнетривкі вироби. З підвищенням вмісту Al_2O_3 під час випалення утворюються муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ і корунд Al_2O_3 . Ці елементи вогнетривкого черепка підвищують його хімічну стійкість щодо основних і кислих шлаків, вони і визначають високі хімічні та механічні властивості вогнетривів (табл. 4.3). Особливістю виробництва високоглиноземних виробів є необхідність тонкого подрібнення технічного глинозему до порошку < 60 мкм, що підвищує активність поверхні під час спікання Al_2O_3 . Сполучним матеріалом слугує глина, яка теж подрібнюється до частинок діаметром 0,5 мм.

Таблиця 4.3 – Склади та властивості алюмосилікатних вогнетривів

Вогнетриви	Вміст основних компонентів, %	Робоча температура, °C	Щільність, г/см ³	Поруватість, %	Додаткове зсідання, %
Напівкислі	Al_2O_3 15–28 SiO_2 66–82	1 300–1 400	1,6–2,3	18–25	$\pm(0-2)$
Шамотні	Al_2O_3 28–45 SiO_2 51–66	1 350–1 450	2,5–2,7	15–20	$\pm(0-2)$
Шамотно-каолінові	Al_2O_3 40–45 SiO_2 52–57	1 450–1 550	2,3–2,5	12–15	$\pm(0-1)$
Мулітові	Al_2O_3 60–75 SiO_2 21–40	1 500–1 700	2,2–2,8	12–30	$\pm(0-1)$
Корундові	Al_2O_3 95–99	1 700–1 900	3,7–3,9	13–20	$\pm(0-1)$

Глиноземні вогнетриви. До глиноземистих вогнетривів належать насамперед корундові вироби, які містять не менше за 95 % Al_2O_3 . Технологія виробництва керамічних корундових і мулітові вогнетривів не має принципових відмінностей.

Для деяких елементів кладки скловарних печей досить широко, особливо за кордоном, використовують спеціальні вогнетривкі матеріали, виготовлені ефективними методами керамічної технології (ізостатичне пресування, шлікерне і віброшлікерне лиття, гаряче пресування).

Високоякісні вогнетриви отримують за допомогою спікання за температур близько 1 600 °С надзвичайно тонких, реакційно-активних порошків без додавання сполучного. Формуються вироби методом ізостатичного пресування. Підготовка порошку вимагає великих витрат, тому спечені вогнетриви застосовуються тільки в місцях, що зазнають максимального навантаження. Такі вогнетриви практично не містять склофази, що обумовлює їх високу міцність і склостійкість.

За цією технологією випускаються корундові вогнетриви з 94–99,5 % Al_2O_3 , щільністю 3,3–3,8 г/см³ і відкритою поруватістю 0,5–11 %. Чистий глинозем спікається дуже важко, тому в сировинну масу додається невелика кількість SiO_2 і лужноземельних оксидів. Внаслідок цього під час спікання отримують склофазу, яка зменшує міцність під навантаженням таких вогнетривів.

Глиноземні плавиольноліті вогнетриви містять більше за 92 % Al_2O_3 . Сировиною для виробництва вогнетривів слугують боксити і технічний глинозем. Плавку шихти ведуть за температури 1 960–2100 °С.

Кремнеземні вогнетриви. Динас – найбільш поширений кремнеземний вогнетрив, що містить не менше за 93 % кремнезему (мас. %). Виготовляється за керамічною технологією з природних кварцитів, що складаються з β -кварцу. Запаси кварцитової сировини в Україні для виробництва динасу практично необмежені.

Під час розробки технології виробництва динасу врахована властивість кремнезему переходити під впливом температури з однієї кристалічної модифікації в іншу з різкою зміною свого об'єму. Встановлено, що кремнезем, не змінюючи свого хімічного складу може існувати в семи різних кристалічних модифікаціях. При цьому різні кристалічні форми кремнезему відрізняються один від одного щільністю, коефіцієнтами розширення, світлозаломлювання і твердістю. Ці форми SiO_2 отримали назви, відповідні кристалічним формам кремнезему, які зустрічаються у природі: кварц, тридиміт та кристобалит. Відбуваються ці перетворення з великою швидкістю за схемами, наведеними на рисунку 4.2.

Технологічна схема виробництва динасу містить такі стадії:

- дроблення кварцитів до шматків розміром 30–50 мм і помел до частинок розміром 3,0 – 0,088 мм;
- змішування динасової шихти, що складається з суміші зернистого і тонкомолотого кварциту, динасового бою, вапняного молока, сульфітно-спиртової бражки (відхід целюлозного виробництва) та інших домішок;
- напівсухе пресування з тиском близько 100 МПа;
- сушка до вологості 1,0–1,2 % і випал за температури 1 430 °С із витримкою за максимальної температури 30 годин.

1. β - кварц $\Leftrightarrow$ α - кварц
0-575°C 575-870°C
2. γ - тридиміт $\Leftrightarrow$ β - тридиміт $\Leftrightarrow$ α - тридиміт
0-117°C 117-163°C 163-1470°C
3. β - кристобаліт $\Leftrightarrow$ α - кристобаліт
0-180°C 180-270°C і вище

Рисунок 4.2 – Схема перетворень тридиміту

Після пресування у динасових виробках міститься 8,5 % вологи. Для видалення води і підвищення міцності їх сушать в тунельних сушарках. Під час сушіння підтримується температура 150–300 °С. У висушених виробках вміст вологи не повинен перевищувати 2 %. Після сушіння вироби випалюють.

Робочі властивості динасових виробів:

- вогнетривкість $t_{\text{вогн}} = 1\,690\text{--}1\,720\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- температура початку руйнування $t_{\text{п.р.}} = 1\,640\text{--}1\,660\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- гранична робоча температура $t_{\text{роб.}} = 1\,650\text{--}1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- поруватість $\Pi = 20\text{--}25\text{ }\%$;
- термостійкість ≤ 4 теплоступів.

За показниками якості розрізняють динасові вироби:

1. ДБУ – динасові вироби ущільнені ($t_{\text{вогн}}$ не менше ніж 1 710 °С);
2. ДО-1 – вироби динасові звичайні першої групи ($t_{\text{вогн}}$ не менше ніж 1 710 °С);
3. ДО-2 – вироби динасові звичайні другої групи ($t_{\text{вогн}}$ не менше ніж 1 690 °С).

За призначенням розрізняють динасові вироби марок:

- ДМ – для кладки мартенівських печей та інших теплових агрегатів;
- ДН – для кладки нагрівальних печей та інших теплових агрегатів;
- ДВ – для кладки насадок, стін, куполів, верхньої частини камери горіння, штуцерів та повітропроводів гарячого дуття.

Застосування динасу: склепіння і стіни печей (скловарних, мартенівських, коксових, електросталеплавильних); насадки регенераторів і кауперів у високотемпературних зонах (верхні ряди насадок з температурою більше ніж 600 °С); куполи кауперів.

Вогнетриви з плавленого кремнезему – це непрозоре кварцове скло, що містить 99,3–99,6 % SiO_2 та 0,1–0,3 % Al_2O_3 . Сировиною для його отримання є збагачені кварцові піски. Кварцовий брус отримують плавленням збагаченого кварцового піску в електричних печах опору навколо стрижневого нагрівача з графіту. За температури 2 000 °С в'язкість склоподібного кремнезему висока, а подальше підвищення температури приводить до випаровування. Тому лиття розплаву кремнезему неможливе.

Формування виробів здійснюють за допомогою пресування високов'язкої скломаси після вилучення електрода. Вогнетриви за способом виготовлення називають плавильнопресованими.

Вогнетривкий запас з плавленого кремнезему (судини, шибери, мішалки тощо). Можуть бути отримані за керамічною технологією з подрібненого кварцового скла. Вироби з подрібненого кварцового скла формують за допомогою шлікерного лиття, відцентрового формування, напівсухого пресування і обпалюють за температури 1 100–1 200 °С.

Цирконисті вогнетриви. Плавильнолиті баделеїто-корундові вогнетриви («Бакор») є найбільш поширеним матеріалом для кладки басейнів скловарних печей і особливо відповідальних ділянок верхньої будови печі. Істотною відмінністю баделеїто-корундових вогнетривів є їх висока склостійкість, вогнетривкість та міцність.

Використання плавильнолитих вогнетривів для кладки басейнів скловарних печей замість шамотних дозволило підвищити температуру варіння від 1 300 °С до 1 500–1 600 °С і, відповідно, істотно підвищити продуктивність печей.

Баделеїто-корундові вогнетриви належать до системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$. Сфера найбільш поширених складів бакорових вогнетривів, що містять від 30 % до 42 % ZrO_2 , визначається положенням потрійної евтектики з температурою плавлення 1 765 °С.

Сировинними матеріалами для виробництва «Бакорів» є цирконовий концентрат, технічний глинозем, боксити, аліти.

Вогнетривкі плавильнолітні баделеїто-корундові вироби для скловарних печей випускаються під маркою «Бакор»: БК-33, БК-37 і БК-41 зі вмістом основного компонента (діоксиду цирконію) 33 %, 37 % і 41 % відповідно. Крім плавильнолітих вогнетривів випускають формовані вогнетриви на основі електроплавильних порошків таких марок: БКТ – баделеїто-корундові термостійкі і БКВ – баделеїто-корундові віброформуванняльні. Із підвищенням вмісту ZrO_2 збільшується корозійна стійкість «Бакорових» вогнетривів. Так, збільшення кількості ZrO_2 від 33 % до 41 % підвищує корозійну стійкість за температури варіння у 1,3–1,5 рази. Одним з недоліків «Бакорів» є їхня хімічна і мінералогічна неоднорідність. Концентрація ZrO_2 , співвідношення кристалічної і склофази змінюються за обсягом бруса. Максимальний вміст склофази (до 20–25 %) – у глибині бруса, оскільки кристалізація відбувається з поверхні. Найбільш тугоплавкий ZrO_2 кристалізується швидше і накопичується у нижній зоні бруса. При цьому формується дрібнокристалічна зона з підвищеною щільністю. Внутрішні ділянки виливків із розплавом, збагаченим плавнями і домішками, тверднуть з формуванням крупнокристалічної зони з пустотами (раковинами).

Температура застосування електроплавких баделеїто-корундових вогнетривів становить 1 600–1 750 °С. Показники ТКЛР складають $(6,0\text{--}7,5)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Баделеїто-корундові вогнетриви характеризуються браком проникної каналної поруватості, що виключає можливість просочення їх розплавом. Це багато в чому зумовлює їхню високу корозійну стійкість у контакті зі скляними розплавами.

Плавильнолітні хромалюмоцирконові вогнетриви мають такий хімічний склад, %: Cr_2O_3 27,0–45,0; ZrO_2 26,0–32,0; Al_2O_3 5,0–30,0; SiO_2 12,5–15,5; R_2O 1,0–1,5; домішки 1,0–2,6.

Хромалюмоцирконові вогнетриви марок ХАЦ-30 і ХАЦ-45 містять відповідно 30 % і 45% Cr_2O_3 . Порівняно з електроплавкими вогнетривами, що не містять Cr_2O_3 , хромалюмоцирконові вогнетриви відрізняються значно більш високою корозійною стійкістю, зокрема у розплавах

агресивного скла. За даними фірми SEPR, корозійна стійкість хромалюмоцирконового вогнетриву ER-2161 у 2,3–3 рази (залежно від складу скла) перевищує корозійну стійкість бадделеїто-корундового вогнетриву ER-1711, що містить 41 % ZrO_2 . Використання хромовмісних вогнетривів для кладки ділянок печі, найбільш схильних до корозії, а також бадделеїто-корундових вогнетривів із підвищеним вмістом ZrO_2 дозволяє продовжити термін роботи печі до 8 і більше років. Використовуються такі вогнетриви під час варіння малолужного і безлужного скла, переважно у виробництві скловолокна, за рахунок підвищення корозійної стійкості порівняно з традиційними бадделеїто-корундовими у 5–7 разів.

Магнезіальні вогнетриви. З групи магнезіальних вогнетривів у скловарних печах використовуються *периклазові, периклазохромітові, хромітопериклазові та форстеритові* вироби.

Для виробництва магнезіальних вогнетривів використовується обпалений природний магнезит $MgCO_3$.

Магнезіальні вироби – вогнетриви основного характеру, мають високу стійкість до лужних компонентів, випаровуються під час варіння скла. Це визначає їхнє застосування для виготовлення насадок регенераторів.

Периклазові вогнетриви містять не менше ніж 85 % MgO . Їхньою вогнетривкою основою слугує периклаз. Основні домішки – CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Під час виробництва периклазових вогнетривів за керамічною технологією формування виробів із подрібненого попередньо обпаленого магнезиту ведуть методом напівсухого пресування з випалюванням за температури 1 600–1 750 °С.

Периклазові вогнетриви характеризуються великою різницею між вогнетривкістю (2 300 °С) і температурою деформації під навантаженням (1 550 °С), а також невеликим інтервалом деформації.

Вогнетриви мають високий коефіцієнт термічного розширення $((13–15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ і відносно невисоку теплопровідність, тому за різких перепадів температур на виробках з'являються тріщини. Периклазові вироби чутливі до парів води: під час взаємодії з ними MgO гідратується з утворенням $Mg(OH)_2$.

Випускаються периклазові вироби марок П-91, П-90, П-89, що містять відповідно 91 %, 90 % і 89 % MgO ; CaO і SiO_2 не більше ніж 4 %.

Периклазові вироби характеризуються такими середніми показниками:

- вогнетривкість дорівнює 2 300 °С;
- температура застосування, не менше ніж 1 500 °С;
- межа міцності у разі стиснення, не менше ніж 40 МПа;
- уявна поруватість, 22–26 %;
- термостійкість (повітряні теплозміни) 4–9.

Для виробництва виробів відповідального призначення застосовують плавлений периклаз, який отримують шляхом плавки у дугових електропечах спеченого периклазового порошку. Хімічний склад плавленого периклазу: 93–96 % MgO ; не більше 0,5 % оксидів заліза; не більше 1 % SiO_2 . Властивості виробів із плавленого периклазу: температура деформації під навантаженням – 1 680–1 750 °С; уявна густина 3,5 г/см³; межа міцності під час стиснення – 150 МПа; термостійкість – 20 теплозмін; висока корозійна стійкість.

Магнезійно-шпинелідні вогнетриви залежно від вмісту оксиду магнію діляться на дві групи: хромітопериклазові з відносно низьким вмістом MgO (40–50 %) і високим Cr_2O_3 (15–35 %); периклазо-хромітові, що містять не менше 60 % MgO за низького вмісту Cr_2O_3 (5–18 %). Такий поділ є досить умовним та іноді все вироби цього типу називаються хроміто-периклазовими.

Хромітопериклазові вироби характеризуються високою вогнетривкістю (не менше 1 900 °С) і термостійкістю, що становить 2–9 теплозмін. Однак температура початку розм'якшення під навантаженням становить 1 450–1 550 °С, що обмежує сферу їх застосування.

Форстеритові вогнетриви – матеріали, в яких основним компонентом є форстерит Mg_2SiO_4 (до 85 %). Інші мінерали (периклаз, магнезіоферит) містяться у невеликій кількості. Сировиною для виробництва форстеритових вогнетривів слугують магнезійно-силікатні породи – олівіни, серпентиніти, дуніти. Хімічний склад вогнетривких матеріалів, %: MgO – 50–65; SiO_2 – 20–45; Fe_2O_3 – 4–10; CaO – 1–2; Al_2O_3 – 1–8.

Спеціальні вогнетриви. Хромоксидні вогнетриви. Висока температура плавлення Cr_2O_3 і його дуже висока корозійна стійкість дозволяють вважати вогнетриви на основі оксиду хрому перспективним матеріалом для скляної промисловості. Хромоксидні вогнетриви містять 92–96 % Cr_2O_3 і 4 % TiO_2 .

Формування здійснюють методом шлікерного лиття або ізостатичного пресування з надтонких порошків. Вони характеризуються високою вогнетривкістю (більше 2 000 °С) і температурою служби (більше 1 750 °С). Під час нагрівання до 1 650 °С хромоксидні вогнетриви дають додаткову усадку 0,1–0,3 %. Удавана щільність вогнетривів становить 4,0–4,6 г/см³, коефіцієнт теплопровідності – 2,28 Вт/м·К; ТКЛР – $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Скlostійкість хромоксидних вогнетривів у 5–10 разів перевищує аналогічну характеристику всіх вогнетривких матеріалів, особливо під час варіння скла алюмоборосилікатного скла. Тому ці вогнетриви застосовують під час кладки басейну печей у виробництві скловолокна. Не рекомендується використовувати хромоксидні вогнетриви в газовому просторі скловарної печі, оскільки це призводить до великої сублімації оксиду хрому, а також розтріскування блоків. Недоліком таких вогнетривів є низька термостійкість (1–3 теплоступів). Вогнетриви на основі оксиду хрому електропровідні, причому у разі нагрівання до температури 1 200 °С питомий електричний опір знижується майже в 1 000 разів. Особливістю застосування цих вогнетривів для кладки басейну скловарної печі є забарвлення скломаси у світло-зелений колір.

Під час кладки басейнів скловарних печей, призначених для варіння скла та скловолокна, використовуються хромоксидні вогнетриви марок ХОСУ і ХОРС. Вони мають такі характеристики: вміст Cr_2O_3 – не менше ніж 92,0 %; поруватість відкрита – 18–24 %; щільність – не менше ніж 3,9–4,1 г/см³; межа міцності під час стиснення – 120 МПа.

Вогнетриви на основі оксиду олова містять до 99 % SnO_2 . Вони характеризуються вищою, ніж «Бакор», скlostійкістю (у 2–5 разів), високою електропровідністю, тому відомі насамперед як матеріал електродів під час електрозварювання скла. На відміну від молібденових і графітових електродів у розплавах скла оксиди свинцю, миш'яку тощо не повертаються до металевого стану. Використовуються також в якості матеріалу вогнетривких тиглів і пічних брусів під час зварювання спеціального скла (легкоплавкого), наприклад свинцевого. Відновлення SnO_2 до SnO і випаровування за температур понад 300 °С обмежує використання цього вогнетриву. Формування здійснюють методами шлікерного лиття та ізостатичного пресування.

4.4 Теплоізоляційні матеріали

Теплоізоляційними називають будівельні матеріали, що мають малу теплопровідність і здатні зберігати стабільні фізико-механічні і теплотехнічні властивості в умовах експлуатації. Теплоізоляційні матеріали характеризуються поруватою будовою і, як наслідок цього, малою густиною (не більше ніж 600 кг/м^3).

Теплоізоляційні матеріали, які застосовуються у футеруванні теплових агрегатів мають такі призначення:

1. Максимально можливе обмеження теплових втрат через футерування в оточуюче середовище.

2. Зменшення матеріалоемності теплових установок (з огляду на умови техніки безпеки експлуатації печей під час розрахунків товщини стін температуру їхньої зовнішньої поверхні футерування на робочих місцях обирають не вище ніж 45°C ; під час екранізації зовнішньої поверхні стін їхня температура може бути підвищена до 120°C).

3. Зменшення витрат тепла і часу, необхідних на розігрів стін печей до заданої технологічної температури. Теплоізоляційні матеріали, які мають менше значення коефіцієнта теплопровідності λ , а також меншу густину ρ і повну теплоємність c вигідно відрізняються від звичайних щільних вогнетривів. Для порівняння ізоляційної здатності цих матеріалів необхідно пам'ятати, що вогнетриви мають λ_0 від $0,7 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$ (шамот) до $6,15 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$ (магнезит), в той час як λ_0 для теплоізоляційних матеріалів коливається в межах від $0,03 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$ до $0,3 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$.

Теплоізоляційні матеріали класифікують за низкою ознак:

1. *За своїм походженням* їх поділяють на природні і штучні.
2. *За температурою застосування* теплоізоляційні матеріали поділяють на три групи:
 - низькотемпературні, що не використовуються під час нагрівання вище за 900°C ;
 - середньотемпературні, які мають діапазон застосування $900\text{--}1\,200^\circ\text{C}$;
 - високотемпературні – від $1\,200^\circ\text{C}$ та вище.

3. *За формою й зовнішнім виглядом* розрізняють теплоізоляційні матеріали:

- штучні тверді (плити, шкарлупи, сегменти, цегли, циліндри);
- гнучкі (мати, шнури, джгути);
- пухкі й сипучі (вата, перлітовий пісок, спучений вермикуліт).

4. *Залежно від твердості (відносної деформації)* виділяють:

- матеріали м'які (М) – мінеральна й скляна вата, вата з каолінового й базальтового волокна;
- напівтверді (П) – плити зі шпательного скловолокна на синтетичній зв'язувальній речовині тощо;
- тверді (Ж) – плити з мінеральної вати на синтетичній зв'язувальній речовині;
- підвищеній твердості (ПЖ);
- тверді (Т).

5. *За щільністю* теплоізоляційні матеріали ділять на марки: 15, 25, 35, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 (цифра відповідає об'ємній густині у кг/м^3).

6. *За теплопровідністю* теплоізоляційні матеріали розділяються на класи:

- А – низької теплопровідності до $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
- Б – середньої теплопровідності – від $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ до $0,115 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
- В – підвищеної теплопровідності – від $0,115 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ до $0,175 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Природні теплоізоляційні матеріали. В якості природних теплоізоляторів використовують азбест, перліт, діатоміт і трепел.

Азбест розповсюджений у природі у формі волокнистої маси. На базі азбесту виготовляють різноманітні ізоляційні матеріали: вату, повсть, картон, шнури, плити. Під час нагрівання вище ніж 500°C азбест внаслідок дегідратації руйнується, перетворюючись на порошок. Плавиться він за температурі вище $1\,500^\circ\text{C}$.

Перліт – гірська порода вулканічного походження, яка після випалювання спучується і набуває об'єму у 10 разів більше, ніж до випалювання. При цьому утворюється перлітовий пісок високої поруватості (розмір пор коливається від $0,5 \text{ мкм}$ до 10 мкм). Перлітовий пісок застосовується для виконання теплоізоляційного шару засипки між сталевим кожухом і вогнетривкою кладкою, а також для виробництва перлітокерамічних та перлітоцементних виробів.

Діатоміт – це поруваті осадові утворення з панцирів мікроводоростей (діатомій), які складаються переважно з аморфного кремнезему.

Трепел – накопичення кремнеземних скелетів радіолярій і губок. Діатоміт і трепел застосовують у сирому і випаленому стані у вигляді засипок і готових виробів. Вони витримують температуру до 900 °С.

Вироби випускаються трьох марок (за об'ємною густиною): 500, 600 і 700 з відповідними значеннями коефіцієнтів теплопровідності $\lambda_0 = 0,18$; 0,21 Вт/м·°С і 0,27 Вт/м·°С. Механічна міцність таких виробів низька. Межа міцності під час стиснення коливається від 60 Н/см³ до 150 Н/см³.

Штучні теплоізоляційні матеріали. До штучних теплоізоляційних матеріалів зараховують мінеральну та скляну вату і вироби з них, вироби зі спученого перліту, вермикуліту та базальтового волокна, високотемпературні легковагові та волокнисті вогнетриви.

Мінеральна вата й вироби з неї. Мінеральна вата – волокнуватий теплоізоляційний матеріал, одержуваний із силікатних розплавів. Сировиною для її виробництва слугують гірські породи (вапняки, мергелі, діорити тощо), відходи металургійної промисловості (доменні й паливні шлаки) і промисловості будівельних матеріалів (бій глиняної й силікатної цегли).

Мінеральна вата – це пухкий матеріал, що складається з найтонших переплетених мінеральних волокон і невеликої кількості склоподібних домішок (кульок, циліндриків тощо). Залежно від густини мінеральна вата підрозділяється на марки 75, 100, 125 і 150. Вона вогнестійка, не гниє, малогігроскопічна і має низьку теплопровідність (0,04–0,05) Вт/(м·К).

Скляна вата й вироби з неї. Скляна вата – це матеріал, що складається з безладно розташованих скляних волокон, отриманих з розплавленої сировини. Сировиною для виробництва скловати слугує сировинна шихта для зварювання скла (кварцовий пісок, кальцинована сода й сульфат натрію) або скляний бій. Скляне волокно значно більшої довжини, ніж волокна мінеральної вати й відрізняється більшою хімічною стійкістю й міцністю. Щільність скляної вати становить 75–125 кг/м³, теплопровідність – 0,04–0,052) Вт/(м·К), гранична температура застосування скляної вати – 450 °С. Зі скловолокна виробляють моти, плити, смуги й інші вироби, зокрема тканини. Основні фізичні властивості перлітокерамічної цегли та спученого вермикуліту марки 150 наведені в

таблицях 4.4 та 4.5.

Базальтове волокно – матеріал, що отримується з гірських базальтових порід у плавильних печах з наступним перетворенням на волокна без використання хімічних домішок. Поруватість базальтового волокна може складати 70 % і більше.

Таблиця 4.4 – Фізичні властивості перліту

Найменування показника	Показники для цегли	
Розмір, марка	450	550
Розмір (мм × мм × мм)	250 × 123 × 65	250 × 123 × 65
Густина, кг/м ³	400–499	500–599
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,105–0,137	0,135–0,176
Міцність на стискання, не більше, МПа	1,0–1,5	1,5–2,0
Лінійна температурна усадка, % за температури 900°C	2	2

Таблиця 4.5 – Фізичні властивості спученого вермикуліту марки 150

Найменування показника		Типові значення
Температура використання, °C		Від -260 до +1 100
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К), за температури	25°C	0,6
	325°C	0,130
Об'ємна маса, не більше, кг/см ³		150

Легковагові вогнетривкі вироби, що застосовуються в якості теплоізоляторів, мають зазвичай більш високу теплопровідність порівняно з іншими теплоізоляційними матеріалами, але вони можуть мати надійну здатність за високих температур. Легковагові вогнетривкі вироби на відміну від щільних вогнетривів характеризуються суттєво зниженими шлакостійкістю, термостійкістю і міцністю. Тому вони не використовуються в якості робочих вогнетривів там, де на футерування впливає розплав, наявні значні температурні напруження або механічні навантаження. За браком зазначених впливів легковагові вогнетривкі вироби застосовуються в якості робочих вогнетривів (інколи під шаром захисного вогнетривкового покриття). Зазвичай під час застосування легковагових вогнетривкових виробів у якості теплоізоляторів вони укладаються на зовнішню поверхню робочого вогнетриву або між робочим вогнетривом і шаром більш ефективної теплової ізоляції у багатошарових обмурівках.

Для виробництва легковагових вогнетривів застосовують різні способи:

- 1) спосіб вигоряльних домішок;

- 2) пінокерамічний;
- 3) хімічний.

Для виробництва легковагових вогнетривів за допомогою першого способу в шихту додають 30–35 % (за масою) домішок, які легко вигоряють під час випалювання (тирсу, деревне вугілля тощо). Висушують і випалюють вироби зазвичай за режимами, аналогічними тим, котрі застосовуються під час виробництва звичайних вогнетривів цього виду. У результаті отримують вироби густиною $\rho = 1\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$ і $\lambda = 0,52 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$. У теплоенергетиці широко застосовують легковагові шамотні, високоглиноземні та динасові вогнетриви. Вищезазначені способи виробництва легковагових виробів придатні для отримання поруватих виробів з магнезиту, форстериту, корунду та інших вогнетривів.

Легковагові вогнетриви маркують залежно від об'ємної маси. Наприклад, ШЛА-1,3, ДЛ-1,2, МКРЛ-0,5 тощо, де перші букви вказують на матеріал (шамотній, динасовий, мулітокремнеземний), Л – легковаговий, а цифри – густину в г/см^3 .

Кращими теплоізоляційними властивостями характеризуються вироби, отримані за допомогою хімічного або пінокерамічного способу. Густина таких виробів становить $0,3\text{--}1,5 \text{ г/см}^3$. Фізичні властивості легковагових шамотних вогнетривів та піношамотних виробів наведені в таблицях 4.6 та 4.7.

Волокнисті вогнетривки теплоізоляції отримують із різноманітної вогнетривкої сировини (після її розплавлення) у вигляді вати, вони мають звичайно дуже низький коефіцієнт теплопровідності. Це обумовлено їхньою високою поруватістю й точковим характером контактів між волокнами.

Таблиця 4.6 – Фізичні властивості шамотних легковагових вогнетривів

Назва показника		ШЛ-0,4	ШЛ-0,9	ШЛ-1,0
Удавана густина, г/см^3		0,4	0,9	1,0
Температура застосування, $^\circ\text{C}$		1 150	1 270	
Межа міцності на стискання, Н/мм^2 (МПа)		1,0	2,5	2,5
Теплопровідність, Вт/(мК) , за температури	$(350 \pm 25) ^\circ\text{C}$	0,20	0,40	0,40
	$(650 \pm 25) ^\circ\text{C}$	0,25	0,50	0,50

Таблиця 4.7 – Фізичні властивості легковагових піношамотних виробів

Назва показника		ШЛ-0,4	ШЛ-0,6	ШЛ-0,8
Удавана густина, г/см ³		0,36	0,54	0,77
Межа міцності на стискання, МПа		2,1	2,8	10,3
Додаткова усадка, % при випалі		0,1	0,5	0,3
при температурі, °С		1 150	1 150	1 300
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) при температурі:	(320 ± 25) °С	0,16	0,22	0,28
	(650 ± 25) °С	0,19	0,28	0,35

Завдяки малій густині вони дозволяють зменшити загальну масу футерувань на 60 %. Футерування пічних агрегатів з алюмосилікатних волокон у 2–3 рази тонші, а здатність акумулювати тепло у 10 разів менша порівняно зі звичайними щільними вогнетривами. Застосування волокнистих теплоізоляцій у промислових печах дозволяє зменшити їхню матеріаломісткість у декілька разів та зменшити витрати палива на 30–40 %. Нині найбільш доступні алюмосилікатні матеріали каолінового складу (50 % Al₂O₃, 50 % SiO₂), які застосовують у вигляді каолінової вати з вогнетривкістю 1 850 °С, а також у вигляді готових виробів. Вітчизняне алюмосилікатне волокно має температуру застосування 1 100–1 260 °С. З вогнетривкої алюмосилікатної вати виготовляють рулонний матеріал, повсть, плити, папір і картон. Властивості та сфера застосування інших сучасних теплоізоляційних матеріалів, що використовується переважно в енергетиці наведено у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Властивості й сфера застосування ефективних теплоізоляційних матеріалів

Вид матеріалу		Матеріал	Область застосування	Властивості			
				Густина, кг/м ³	Теплопровідність		Температура застосування, Т, °С
					Т, °С	λ, Вт/ (м·К)	
1		2	3	4	5	6	7
Мати прошивні безобкладинкові (МТПБа)		надтонке базальтове волокно, прошите склониткою	Теплоізоляція: трубопроводів, промислових агрегатів та обладнання, котлів, котельних тощо	не більше ніж 45	25 125 300	не більше ніж 0,033 0,047 0,078	750
Мати прошивні в обкладинці зі склотканини (МТПМ)		надтонке базальтове волокно, прошите склониткою в оболонці з обох сторін зі склотканини		не більше ніж 50	25 125 300	не більше ніж 1,5 0,033 0,047	450; 700
Плити жорсткі теплоізоляційні базальтові (ПЖТЗ)		надтонке базальтове волокно (зв’язувач – бентонітова глина)	Ізоляція котлів, котельних, резервуарів з холодною та гарячою водою	270	25 125 300	не більше ніж 0,042 0,055 0,083	900
Картон базальтовий теплозвукоізоляційний	м’який ТК-4	базальтове надтонке волокно та полівінілацетатний зв’язувач	Котли автономного опалення, водогрійні, низького тиску; електро- й газовакуумні та індукційні печі різного призначення. Теплоізоляція промислових установок, сушильних камер, котелень.	90	25 125 300	не більше ніж 0,033 0,047 0,071	750
	жорсткий ТК-1	базальтове надтонке волокно (зв’язувач – бентонітова глина)		270	25 125 300	не більше ніж 0,042 0,055 0,083	

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6	7
Вермікулітові плити	Спучений вермикуліт із використанням неорганічного силікатного зв'язувача та жаростійких домішок	Кольорова металургія – футерування катодних блоків електролізерів, індукційних печей, печей очистки, плавильного обладнання, черпаків, розливальних жолобів тощо; чорна металургія – коксові печі, рекуператори, мартенівські печі, процеси розливки металу.	600		0,10–0,11 0,14–0,16 0,19 0,23	1 100
Муліто-кремнеземна повсть МКРВ-200	Повсть із волокон муліто-кремнеземного Складу	Теплоізоляційна оболонка на ливарних формах та виливницях. Змінні теплоізоляційні ковдри для парових та газових турбін	не більше ніж 200	25 300 600	0,039 0,127 0,147	1 150
Муліто-кремнеземні плити теплоізоляційні МКРП-340	З вогнетривкого волокна муліто-кремнеземного складу	Теплоізоляція термічних, нагрівальних печей всіх типів; колпакових печах та печах реформингу, каталізу і повітрянагрівачів. У теплоенергетиці для футерування котлів та печах газового нагріву, в якості термокомпенсаторних швів	340	600	0,23	1 150

5 ВИРОБНИЦТВО СКЛОМАТЕРІАЛІВ

Склом називаються всі аморфні тіла, які одержані шляхом переохолодження розплаву незалежно від їхнього хімічного складу і температурної сфери затвердіння і характеризуються в результаті поступового збільшення в'язкості механічними властивостями твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний є оборотним.

У склоподібному стані можна отримати як органічні, так і неорганічні речовини. До складу неорганічного скла можуть входити майже всі елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Існують різні класифікації скла:

- за хімічним складом;
- за основними склоутворюючими оксидами;
- залежно від сфери застосування.

5.1 Класифікація скла та скломатеріалів

Класифікація скла за хімічним складом

Всім відоме неорганічне скло за хімічним складом можна поділити на кілька типів: *елементарне, оксидними, галогенідне, халькогенідне*, скло на основі кисневих солей (сульфатні, нітратні, карбонатні), металеві та змішані.

Елементарними називають скла, що складаються з атомів одного елемента. У склоподібному стані можна отримати сірку, селен, миш'як, фосфор, а за надвисоких швидкостей охолодження і деякі метали.

З елементарного скла промислове застосування має скловуглець, що має унікальні властивості. Він здатний залишатися в твердому стані аж до 3 700 °С, має низьку щільність 1 500 кг/м³ та високу механічну міцність, електропровідність, високу хімічну стійкість. Скловуглець отримують шляхом тривалого піролізу органічних смол. Однак він лише умовно належить до елементарного скла, оскільки в ньому завжди міститься кисень (до 6 %).

Галогенідне скло – це скло на основі фтористого берилію BeF₂ і хлористого цинку ZnCl₂.

Чистий BeF₂ характеризується високою стійкістю склоподібного стану, яка зменшується в міру додавання фторидів: AlF₃, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂. Фтористому берилію властива висока гігроскопічність, тому для підвищення хімічної стійкості галогенідного скла зміст BeF₂ обмежують 30–40 мол. %.

Найбільш цінна якість фторберилатного скла – його висока стійкість до дії жорстких випромінювань (ультрафіолетове, рентгенівське, γ -промені), а також до таких середовищ, як F- і HF. Вони мають підвищене пропускання у ІК-області спектра (до 5,5 мкм), величина ТКЛР знаходиться у межах $(50-300) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Показник заломлення такого скла низький, а за високого вмісту BeF_2 може бути менше, ніж у води ($n_D = 1,275$ і $1,330$ відповідно).

Халькогенідним називають скло, утворене з сульфідів, селенідів і телуридів. Відоме скло на основі сульфідів миш'яку (As_2S_3) і сурми (Sb_2S_3), селенідів (As_2Se_3 , Sb_2Se_3), телуридів (As_2Te_3).

Все халькогенідне скло непрозоре для видимого світла, але відрізняється прозорістю в широкій інфрачервоній області спектра. Область пропускання сульфідного скла становить 1,0–11,5 мкм, селенідних – 1–15 мкм. Стекла володіють електронною провідністю як у твердому, так і в розплавленому стані. Халькогенідні стекла швидко і легко кристалізуються, тому для переводу розплавів у склоподібний стан необхідно їх охолоджувати зі швидкістю від $1^\circ\text{C}/\text{с}$ до $200^\circ\text{C}/\text{с}$. Стекла легкоплавкі ($T_{\text{розм'якш. As}_2\text{Se}_3} = 187^\circ\text{C}$), але окиснюються, тому їх плавлять у вакуумі у кварцових ампулах. ТКЛР халькогенідного скла знаходиться у межах від $140 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Халькогенідне скло, завдяки прозорості в інфрачервоній області спектра і високим значенням опору і фоточутливості, застосовуються для виготовлення електрофотографічних приладів і запису голограм, у твердотільних лазерах, як середовище для пам'яті у комп'ютерній техніці.

Оксидним називають скло, головними компонентами якого є сполуки з киснем. Типовими склоутворювачами є SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Оксидне скло залежно від виду склоутворювального оксиду поділяють на силікатне, боратне, боросилікатне, фосфатне, германатне скло тощо. У кінець назви виноситься назва головного склоутворювального оксиду. Наприклад, алюмоборосилікатне і алюмосилікоборатне передбачає, що в першому випадку головна роль належить SiO_2 , а в другому – B_2O_3 . Під час побудови повного найменування спочатку перераховуються оксиди одновалентних елементів (Li_2O , Na_2O , K_2O тощо), а потім двовалентних, далі – оксиди R_mO_n .

З оксидного скла у практиці основну роль грають **силікатне скло**, яке становить 95 % всього промислового скла масового виробництва. Фосфатне скло використовують у виробництві технічного і оптичного

скла, емалей, виробів радіоелектронної промисловості. Боратне скло відрізняється високими електроізоляційними властивостями. Боросилікатне скло застосовують для виробництва оптичних, термічно стійких і електровакуумних виробів. Із германатного скла виготовляють спеціальні технічні вироби.

Силікатне скло. Вирішальну перевагу силікатного скла обумовлено його невисокою вартістю, доступністю сировини, досить високою хімічною стійкістю, порівняльною простотою промислового виробництва. Винятком є виробництво чистого кварцового скла, яке пов'язане з серйозними технологічними труднощами, зумовленими достатньо високими температурами синтезу (близько 2 000 °C).

Склоутворювальні склади подвійних систем, за рідкісним винятком ($\text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), не знаходять застосування через високу схильність до ліквідації і кристалізації та низькі технологічні якості. Промислове скло синтезуються на основі складних систем (кількість складових від 3-х до 10-ти компонентів). Серед різноманіття силікатного скла найбільш поширене натрій-кальцій-силікатне скло із домішками MgO і Al_2O_3 .

Боратне скло. Склоподібний B_2O_3 отримують шляхом плавлення борної кислоти H_3BO_3 за температури 1 200–1 300 °C. На властивості боратного скла сильно впливає ступінь його зневоднення. Чисте боратне скло є дуже гігроскопічним.

У багатьох подвійних системах $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ і $\text{Me}_m\text{O}_n-\text{B}_2\text{O}_3$ спостерігаються явища непокінченності в розплавленому стані.

Боратне скло сильно поглинає теплові нейтрони, має високу рентгенопрозорість, стійке до впливу парів лужних металів (Na , Cs), відрізняється високими електроізоляційними властивостями, особливо безлужне.

Фосфатне скло. Внаслідок високої леткості за температури плавлення склоподібний P_2O_5 можна отримати лише в запаяній посудині.

Внаслідок високої леткості P_2O_5 верхня межа склоутворення фосфатних систем під час плавлення у відкритих тиглях зазвичай не перевищує 70 мол. % P_2O_5 . Зазвичай отримують три-, чотирикомпонентне і більш складне фосфатне скло.

Особливо корисним компонентом фосфатного скла вважається оксид алюмінію, який різко покращує їхні фізико-хімічні та технологічні властивості.

В ультрафіолетовій і видимій областях спектра фосфатне скло має високу прозорість, стійке до плавикової кислоти та її парів, використовується в якості теплозахисного, оскільки поглинає ІЧ-випромінювання.

Фосфатне скло відомих складів характеризується чистотою забарвлення. На основі фосфатних систем отримують оптичне скло з високим показником заломлення n_D і високим коефіцієнтом дисперсії ν_D . До недоліків фосфатного скла належать велика схильність до кристалізації, мала хімічна стійкість до звичайних реагентів, висока леткість і вартість.

Германатне скло. Є аналогом силікатного скла і відрізняється від останнього сильно вираженою здатністю до переходу в склоподібний стан, більш низькими температурами плавлення (не вище ніж 1 185 °С) і невисокою хімічною стійкістю. Германатне скло має підвищену стійкість до інтенсивних іонізуючих випромінювань, поглинає рентгенівські промені, є прозорим для ІЧ-діапазону. Внаслідок низької хімічної стійкості і дефіцитності GeO_2 германатне скло не має широкого практичного застосування.

Алюмінатне скло. Основою отримання алюмінатного скла є евтектика між $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, що плавиться за температури 1 400 °С. Склад евтектики 55 мас. % Al_2O_3 і 45 мас. % CaO . Як домішки додають Na_2O , K_2O , MgO , SrO , BaO , а для зниження кристалізаційної здатності 5–7 мас. % SiO_2 .

Металеве скло. Рідкі метали не схильні до переохолодження з утворенням скла. Але деякі металеві сплави вдається перевести в склоподібний стан за дуже високих швидкостей охолодження, що становлять близько 10^6 – 10^8 К/с. Металеве скло утворюється під час загартування розплавів лише в деяких системах, не менше ніж з двох різних елементів, один з яких є типовим металом.

[М] – Fe, Ca, Ni, Pd, а інший займає проміжне положення між провідниками і діелектриками [ІІ] – Si, P, B. Отримане металеве скло у потрійних системах Au – Ge – Si, Pd – Au – Si, Ti – Nb – B, Co – Bi – Si, Fe – Ni – B і Fe – Ni – B – P.

Металеве скло має високу міцність і пластичність, більш високе, ніж у металів, хімічну стійкість, здатне витримувати 50 % деформацію зсуву до руйнування за пластичним механізмом. Кобальтове та залізовмісне скло легко намагнічується і розмагнічується, що дозволяє їх використовувати в елементах пам'яті.

Скло на основі кисневих солей. Відомий один сульфат, який утворює скло – KHSO_4 . Він має низьку температуру плавлення (207°C), характеризується малою зміною об'єму під час плавлення. Стійке скло отримується в подвійних і потрійних сульфатних системах ($\text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 - \text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$).

Отримання нітратного скла можливе на основі систем, які складаються з двох і більше нітратів. Причому такі системи повинні містити одночасно нітрати одно- і двовалентних металів. Температури плавлення нітратного скла складають $170\text{--}250^\circ\text{C}$.

Карбонатне скло отримують у системі $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{MgCO}_3$ за умов високих тисків, що запобігають дисоціації карбонатів. Такий тип скла можна отримати і на основі сумішей MnCO_3 , PbCO_3 і CaCO_3 .

Оксинітридне скло. Отримують під час заміни у шихті деякої кількості оксиду на відповідний нітрид ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$ тощо) і здійснення варіння скла в середовищі азоту.

Іноді таке скло отримують шляхом термічної обробки поруватого силікатного скла в азотно-аміаковому середовищі за температури $500\text{--}1050^\circ\text{C}$ протягом 16-ти годин і подальшого ущільнення випалюванням за температури 1350°C . При цьому азот хімічно зв'язується в структурі скла, значно змінюючи його властивості. Зокрема, зростають показники таких властивостей, як в'язкість, твердість, електроопір, хімічна стійкість.

Класифікація скла за сферою застосування

За сферою застосування розрізняють такі типи скла:

1. Архітектурно-будівельне скло: листове скло, зокрема візерункове, кольорове листове, ламіноване, загартоване; армоване; скляні блоки; піноскло.
2. Порожнє скло: тарне скло, сортове скло.
3. Технічне скло: кварцове скло, електровакуумне скло, світлотехнічне скло, оптичне скло, хіміко-лабораторне скло, медичне скло, скляне волокно, скляні трубки.
4. Емалі.
5. Ситали.

Архітектурно-будівельне скло. До нього належить листове будівельне і декоративне скло (безбарвне і забарвлене, армоване, візерункове, теплопоглинальне, тепловідбивне, теплоізоляційне), загартоване (зміцнене), ламіноване скло, склоблоки, які є скляними пустотілими блоками, отриманими зварюванням двох відпресованих скляних коробок, піноскло – тепло- і звукоізоляційний матеріал із поруватого скла.

Найбільш поширеним методом отримання листового скла є флотаційний спосіб. Візерункове і армоване скло, а також потовщене листове скло виготовляють методом прокату.

Ламіноване скло складається з двох або кількох аркушів скла і еластичних прозорих прокладок між ними і призначене для безпечного скління транспортних засобів і спеціальних приладів.

Зміцнене скло отримують зі звичайного скла або шляхом його термічної обробки – загартування, або способом іонного обміну.

Порожнисте скло. До тарного скла належать скляні порожнисті вироби, призначені для розливу, пакування, зберігання і транспортування різних продуктів у харчовій, хімічній, медичній та парфумерній промисловості.

Хімічні склади тарного скла переважно містять оксиди SiO_2 , Na_2O і CaO . Для поліпшення виробних і фізико-хімічних властивостей у склад такого скла додають MgO і Al_2O_3 .

Скляну тару класифікують за розміром горла, кольором скла і призначенням. За розміром горла розрізняють вузькогорлу (з внутрішнім діаметром горла до 30 мм) і широкогорлу (з внутрішнім діаметром горла понад 30 мм) тару. Вузькогорла тара (пляшки) використовується зазвичай для розливу, зберігання і транспортування рідких продуктів, алкогольних і безалкогольних напоїв. Широкогорла тара (банки і бутлі) призначена для фасування напіврідких і твердих продуктів. Виробляють широкогорлу тару різної місткості з прозорого або забарвленого скла.

До скляної тари належить також низка інших виробів, які використовуються для розфасовки, зберігання і транспортування хімічних реактивів – бутлі, посуд для зберігання та відпуску медикаментів (вузькогорлі матеріальні і рецептурні склянки), посуд для парфумерної продукції (тара для парфумів, одеколонів, парфумерних паст).

Сортове скло – це великий клас скловиробів, призначених для вживання у побуті, зберігання і розливу рідких харчових продуктів, декоративного оформлення приміщень.

За основними ознаками вироби з сортового скла можна класифікувати так:

- за призначенням (столовий посуд, посуд для вина і напоїв, художньо-декоративні вироби);
- за способом вироблення (видувні, пресовидувні, пресовані; вироби, отримані методом вільного видування; скульптурні вироби);
- за способом механічної обробки (художньо оформлені в процесі вироблення; гравіровані, шліфовані, вогненно-поліровані; художньо-декоровані емалями і фарбами);
- за видом скла (безбарвні, кришталеві, кольорові).

Кришталеве скло повинне мати підвищений показник заломлення і світлопрозорості порівняно зі звичайним сортовим скло. Досягають зазначених властивостей скла додаванням у їхній склад оксиду свинцю PbO у кількості 18–24 мас. %, а також K₂O, ZnO, BaO.

Вироби зі сортового скла отримують методами ручного і механізованого формування з подальшою декоративною обробкою або без неї.

Технічне скло. До електровакуумного й електротехнічного скла належать скляні деталі електровакуумних приладів різного виду і призначення, а також скло для рентгенівської та електронної техніки, інтегральних схем тощо. У цьому випадку скло відіграє роль конструктивного матеріалу або робочого елемента – діелектрика, напівпровідника, компонента резистора. Склад електровакуумного і електротехнічного скла дуже різноманітний.

До світлотехнічного скла належить скло, призначене для зміни інтенсивності і характеру спектра, а також напрямку проходження через них світлового потоку. До них належать світлофільтри, скло, прозоре в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра.

До оптичного належить скло, з якого виготовляють вироби, що формують оптичне зображення або перетворюють в заданому напрямку пучки світлових променів. Вони відрізняються різноманітністю оптичних характеристик і високим ступенем однорідності оптичних властивостей. Першого досягають, поєднуючи найрізноманітніші оксиди і сполуки, що дозволяють синтезувати скло в багатьох системах, другого – спеціальними

методами зварювання, відпалу і контролю на всіх стадіях виробництва.

До виробів з *хіміко-лабораторного* скла належать хімічний посуд, прилади та пристрої, а також апарати, що застосовуються в лабораторній практиці. Промислове хіміко-лабораторне скло є багатокомпонентним силікатним склом, що відрізняється зниженим вмістом оксидів лужних металів і наявністю таких оксидів, як B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , що підвищують хімічну стійкість скла.

З *термічного* скла виготовляють термостійкий посуд, термометри, ртутні перемикачі, термоконтактори.

До *медичного* скла належать вироби, призначені для пакування і зберігання лікарських засобів, ін'єкційних і бактеріологічних розчинів. Склад такого скла характеризується підвищеним вмістом оксидів SiO_2 , Al_2O_3 і B_2O_3 і зниженим – оксидів лужних (Na_2O , K_2O , Li_2O) і лужноземельних металів (CaO , MgO , BaO).

Виготовлення *скловолокна* та виробів з нього обґрунтовано здатністю розплавленої скломаси витягуватися в тонкі нитки. Розрізняють скловолокно безперервне і штапельне (довжина нитки становить до 100 см). Для отримання безперервного волокна використовують скло різних типів: безлужне алюмоборосилікатне скло (тип Е) для матеріалів електроізоляційного призначення; натрієво-кальцієво-силікатне скло (тип С) для тепло- і звукоізоляційних матеріалів; магнійалюмосилікатне скло (тип S) для високоміцних матеріалів, що використовуються в якості наповнювачів склопластиків тощо.

Емалі – склоподібний матеріал, який призначений для отримання покриттів по металу.

Основою емалей є лужні алюмоборосилікатне скло за досить високого вмісту оксидів лужних металів і оксиду бору. За основними функціями емалі поділяються на ґрунтові, покривні, безґрунтові (одношарові), декоративні.

Ґрунтова емаль – проміжний шар між металом і покривною емаллю, що забезпечує міцне з'єднання цих різних за своєю природою матеріалів. Для міцного зчеплення з металом у ґрунти додають оксиди зчеплення – CoO , NiO .

Покривні емалі наносяться на шар ґрунтової емалі і забезпечують необхідні споживчі та декоративні властивості покриття. Глушіння досягається переважно за рахунок кристалізації у разі додавання в шихту глушників – з'єднань, які добре розчиняються в розплаві під час

зварювання скла і кристалізуються під час випалювання покриття (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , сполуки фтору).

Декоративні емалі слугують для нанесення малюнків, візерунків, написів на емальовані вироби. Вони складаються з легкоплавкого фриту і фарбувальних пігментів.

Емалі використовують під час виробництва посуду, побутової техніки, санітарно-технічних і архітектурно-будівельних виробів, хімічної і нагрівальної апаратури, виробів медичного і фармацевтичного призначення; в мікроелектроніці і електротехніки; для виготовлення ювелірних виробів тощо.

Емалі поділяють за призначенням: для чорних металів (маловуглецеві і леговані сталі і сплави, чавун), легких металів (алюміній, титан, магній, ніобій та їхні сплави), кольорових і благородних металів (мідь, срібло, золото, платина та їхні сплави).

За способами нанесення поділяють: емалі для шпінкєрного (рідкого) і пудрового (сухого) нанесення; емалі для нанесення в полях високих напруг електростатичним, електрофоретичним способом.

Ситали – склокристалічні матеріали, що одержують на основі скла шляхом спрямованої регульованої об'ємної кристалізації. Кількість кристалічної фази в ситалі може змінюватися в широких межах – від 10 % до 90 %.

Ситали характеризуються дрібною кристалічною структурою (розмір кристалів – 0,01–1,00 мкм). Кристалізація скла відбувається за рахунок додавання у його склад домішок різних речовин (стимуляторів кристалізації), наприклад, TiO_2 , ZrO_2 , Sr_2O_3 , фторидів, сульфідів тощо. Фазовий склад і відповідно властивості ситалів можуть регулюватися зі зміною хімічного складу скла і режиму його термообробки. Виготовляються технічні ситали з високою термостійкістю; ситали з високими діелектричними властивостями; з високими механічними властивостями; ситали, отримані на основі гірських порід (петроситали) і відходів виробництв (шлакоситали, золоситали).

5.2 Основна сировина для виробництва скла

Сировинні матеріали для виробництва скла умовно діляться на:

– основні (склоутворювальні), за допомогою яких до складу скла додають кислотні (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3), лужні (Na_2O , K_2O , Li_2O) і

лужноземельні (CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO) оксиди;

– допоміжні (освітлювачі, знебарвлювачі, барвники, глушники, прискорювачі, окиснювачі, відновники), що застосовуються для набуття склом необхідних якостей і властивостей.

Для того щоб під час виготовлення скла оптимально провести процес скловаріння, необхідно зробити правильний вибір сировини щодо його хімічного і гранулометричного складів. Через помилки у складі шихти можуть виникнути вади скла.

Хімічний склад сировинних матеріалів повинен бути постійним. У складі скла допускається тільки незначна кількість домішок і забруднень.

Гранулометричний склад сировинних матеріалів повинен бути теж строго визначеним. Більш дрібні розміри зерен, тобто дрібнозерниста сировина, дозволяють поліпшити гомогенізацію шихти і скоротити процес плавлення, бо через збільшення питомої поверхні реакції відбуваються швидше. З іншого боку, тонкоподрібнена сировина веде до збільшення втрат внаслідок цвітіння, і газу, абсорбовані на поверхні, у процесі варіння легко утворюють пухирці у скломасі. Навпаки, зерна занадто великого діаметра ускладнюють швидкість реакцій у розплаві. Тому розмір зерен сировини, використовуюваного для виробництва скла, повинен бути в межах 0,05–0,5 мм. Важливо також, щоб використовувані види сировини мали однакові розміри зерен, адже під час виготовлення шихти може початися розшарування.

Вищезгадані вимоги, що висуваються до скляної сировини, можуть бути легко здійснені у разі використання синтетичних сировинних матеріалів. Їхнє застосування дуже дороге і використовується для високоякісного спеціального скла. Під час виготовлення інших видів скла з економічних причин перевага віддається природній і малозбагаченій сировині.

Основні сировинні матеріали

Кремнеземиста сировина

Кремнезем (SiO_2) є головною складовою промислового скла. Близько 95 % всіх вироблених промисловістю скловиробів отримують на основі силікатного скла, концентрація кремнезему в яких становить 55–75 % і більше.

Для додавання до складу скла SiO_2 використовують різні природні види кремнезему: кристалічний кварц – гірський криштал, жильний кварц, кварцові піски, пісковики, кварцити; халцедон, агат, кремій;

аморфний – опал, трепел, діатоміт, опоки.

Якість пісків для скловаріння оцінюють за їхнім хімічним і гранулометричним складом. Головна вимога до пісків – максимальний вміст діоксиду кремнію і мінімальний вміст фарбувальних домішок.

Для скловаріння застосовують так звані скляні піски, що містять не менше 95 % кремнезему і суворо регламентовану кількість фарбувальних домішок. Вимоги до пісків, які застосовуються для виробництва скла регламентуються технічним стандартом – ДСТУ Б В.2.7-131:2007 Пісок кварцовий. Технічні умови.

Серед фарбувальних домішок найбільш поширеним є оксид заліза, який в тій чи іншій концентрації міститься у складі всіх кварцових пісків.

Іони заліза у промисловому склі містяться у двох- і трьохвалентному стані. Рівновага між цими ступенями окислення заліза може бути порушена під впливом температури і складу скла. Підвищення температури і зниження кількості оксидів лужних металів збільшує концентрацію іонів Fe^{+2} , додавання окиснювачів (сполук миш'яку, марганцю тощо) підвищує відносний вміст іонів Fe^{+3} . Вплив Fe_2O_3 і FeO на забарвлення скла є різним: Fe_2O_3 надає склу жовтувато-зелений або жовтий відтінок, FeO – синювато-зелений або синій відтінок. Інтенсивність забарвлення, яке спричинене двовалентним залізом, приблизно у 15 разів сильніше, ніж забарвлення тривалентним залізом.

Крім оксидів заліза в пісках можуть бути наявні інші фарбувальні оксиди: Cr_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Co_2O_3 , MnO_2 . Вміст більше ніж 0,05% цієї групи домішок у піску – недопустимий.

Одночасно у скляних пісках наявні не забарвлюючі домішки: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Ці оксиди зазвичай входять до складу скла в якості основних компонентів. Тому їхній вміст у піску повинен враховуватися під час розрахунку складу шихти. За змістом і характером цих домішок розрізняють піски: чисто кварцові (більше 98 % SiO_2 і до 1,5% Al_2O_3), глинисті і глинисто-польовошпатові (90–98 % SiO_2 і 1,5–10 % Al_2O_3).

Залежно від характеру домішок для збагачення піску використовують такі методи: *промивка* – для збагачення безплівкових глинистих пісків; *відтирання* – для збагачення плівкових глинистих і неглинистих пісків; *флотація* – для видалення легких і важких залізовмісних мінералів; *флотовідтирання* – комбінований спосіб для вилучення з піску глинистих і пилоподібних частинок, залізовмісних зерен рудних і нерудних мінералів і для видалення плівки; *магнітна сепарація* –

для збагачення безплівкових неглинистих пісків за наявності у них мінералів, що володіють магнітною сприйнятливістю.

Однорідність гранулометричного складу і розмір частинок пісків дуже впливають на швидкість варіння і на кількість вад скла. Природні кварцові піски складаються із зерен з діаметром від 0,1 мм до 2 мм. За усталеною практикою найбільш придатними для скловаріння вважаються піски із середнім розміром зерен – 0,15–0,4 мм. Відповідно до чинних ТУ зерен крупніше ніж 0,5 мм має бути не більше 5 %, зерен менше за 0,1 мм – не більше 8 %.

На території України розвідано 24 родовища скляних пісків (у Харківській, Донецькій, Чернігівській, Львівській та інших областях). Родовищами кращих в Україні скляних пісків є Новоселівське, Глібівське, Авдіївське, Рокитнівське та Львівське. Ці родовища забезпечують сировиною скляні заводи України, а також експортуються. Балансові запаси скляних пісків в Україні становлять понад 120 млн т.

Карбонатна сировина

Карбонатна сировина використовується для додавання до складу скла оксидів натрію, калію, літію. Карбонатна сировина переважно складається з мінералів класу карбонатів – кальциту, доломіту, магнезиту.

Скляна промисловість використовує доломіт, вапняк і крейду (табл. 5.1). Основна вимога до карбонатної сировини полягає у постійності її складу і браку забруднень, які спричиняють зменшення прозорості виробів зі скла.

Таблиця 5.1 – Характеристика вітчизняних доломіту і вапняків, що використовуються у скляній промисловості

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %		Вміст нерозчинних домішок, мас. %	Fe ₂ O ₃	Вологість, мас. %
	CaO + MgO	MgO			
Доломіт	48,5–52,5	54–55,8	не > 2,0	0,05–0,4	не > 1,0
Вапняк	18–21,5	–	0,8–2,2	0,08–0,28	1

Проблема якості доломіту для виробництва скла ускладнюється тим, що цей вид сировини не піддається збагаченню економічно доцільними способами. Додані в сировину тонкодисперсні домішки рівномірно розподілені за об'ємом породи і лише в рідкісних випадках концентруються в певних класах крупності, що робить можливим їхнє збагачення шляхом класифікації. Однак для більшої частини родовищ ефект, який досягається в результаті збагачення доломіту, не виправдовує

витрат, тому скляна промисловість змушена орієнтуватися на природну сировину високої якості.

Вимоги за мінералогічним складом до доломіту та іншої карбонатної сировини залишаються тими ж, що і до піску, зокрема брак тугоплавких мінералів, що потрапили в сировину під час її транспортування. Карбонатна сировина постачається на заводи у вигляді великих шматків, оскільки на сучасних кар'єрах дроблення і помел не проводять.

Глиноземовмісна сировина

Глиноземовмісна сировина застосовується для додавання до складу скла оксиду алюмінію. У скляну шихту для промислового скла Al_2O_3 додається за допомогою польового шпату, польовошпатових концентратів, нефеліну і каоліну, пегматиту (табл. 5.2). Для варіння скла, що володіє підвищеною теплопрозорістю, використовують технічний глинозем і гідрат оксиду алюмінію. Широке використання польового шпату і пегматиту обумовлено тим, що ці мінерали містять не тільки Al_2O_3 , а й оксиди натрію і калію, що призводить до зниження температури варіння шихти порівняно з шихтою на основі технічного глинозему. Крім того, використання луговмісних польових шпатів і пегматитів дозволяє економити дефіцитну соду.

Таблиця 5.2 – Характеристика глиноземовмісної скляної сировини

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %				
	Al_2O_3	Fe_2O_3	$K_2O + Na_2O$	K_2O	Na_2O
Польові шпати	16–20	16–20	11–12	–	–
Кварц-польовошпатові сировина	11,5–14	0,2	7–9	–	–
Нефелін	21,2–22,2	0,3	–	5–6	7–8

Луговмісна сировина

Луговмісна сировина застосовується для додавання до складу скла оксидів лужних металів – натрію, калію, літію.

Основними джерелами оксиду натрію є кальцинована сода (Na_2CO_3), сульфат натрію (Na_2SO_4), польовошпатові матеріали, а також содо-поташна суміш ($Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot H_2O$) (табл. 5.3).

У світовій практиці скловаріння застосовують синтетичну соду двох видів: легку з насипною щільністю менше 1 т/м^3 і з розмірами зерен від 0 мм до 0,3 мм і важку з насипною щільністю понад 1 т/м^3 з розмірами зерен від 0,1 мм до 2,0 мм.

За вмістом у скляній шихті сода зазвичай займає друге місце після кварцового піску. У зв'язку з цим у скловарінні висуваються жорсткі вимоги до гранулометричного і хімічного складів соди.

Для запобігання запилення під час транспортування і завантаження в піч сода не повинна містити дрібнодисперсних частинок розміром менше за 0,1 мм. Переваги гранульованої соди порівняно з легкою полягають у тому, що розмір її частинок наближається до розміру зерен піску і, таким чином, запобігає злежуванню шихти після змішування компонентів.

Іншим важливим видом лужної сировини для виробництва скла є сульфат натрію. Він додається до складу скла не тільки як джерело оксиду натрію, але і як джерело оксиду сірки, який необхідний для підвищення швидкості освітлення скломаси. У зв'язку з високою агресивністю сульфату натрію щодо вогнетривів і необхідністю одночасного додавання відновника у складі скла він міститься у невеликій кількості.

У скловарінні застосовують природний і синтетичний сульфат натрію. Джерелом природного сульфату натрію є мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тенардит Na_2SO_4 і астраханіт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 5.3 – Сировинні матеріали для додавання до складу скла лужних оксидів

Сировинний матеріал	Вміст основної речовини та домішок, мас. %				
	K_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	Fe_2O_3	Нерозчин. залишок
Сода Кальцинована	99–99,2	0,5–0,8	до 0,05	не > 0,003	0,04
Сода Гранульована	99–99,2	0,5	до 0,05	не > 0,005	0,05–0,08
Сода з нефелінової сировини	87–96,5	K_2CO_3 2,0–6,5	1,5–6,5	0,005–0,02	0,1–0,2
Сульфат натрію	–	0,6	98,5 99,6	0,005–0,01	0,05–10,0
Поташ	K_2CO_3 92,5–98	1,0–2,0	K_2SO_4 0,4–0,9	0,002–0,005	0,1–0,8
Содо-поташна суміш	K_2CO_3 , Na_2CO_3 не < 93,5	–	0,5–3,2	не > 0,02	0,2

У скло оксид калію додають переважно за допомогою поташу K_2CO_3 і селітрою KNO_3 . Крім того, оксид калію міститься у содо-поташній суміші і польовошпатових матеріалах. Поташ дорожче, ніж сода, але він покращує колір скла. Тому його використовують переважно під час виготовлення посуду, кришталю, кольорового оптичного і спеціального технічного скла.

Допоміжні сировинні матеріали

У складі скляної шихти кількість допоміжних сировинних матеріалів щодо маси шихти невелика. Фарбування, глушіння і знебарвлення мають велике значення у виробництві художнього скла, кольорового прокату, сортового посуду і скляної тари. Глушіння і знебарвлення скла можна вважати різновидами фарбування.

Всі ці процеси здійснюються у скловарінні шляхом додавання в скляну шихту барвників, глушників, знебарвлювачів.

До допоміжних матеріалів належать також відновники і окиснювачі. Нерідко один допоміжний компонент, доданий у шихту, одночасно виконує функції барвника, глушника і освітлювача.

Барвники

Барвники додають у шихту для забарвлення скла. Рівномірно розчиняючись у скломасі, вони забарвлюють її в необхідний колір. Практикується фарбування звареної скломаси, в цьому випадку барвник додають за допомогою спеціальних прийомів або пристроїв у скловарній печі.

За механізмом забарвлення розрізняють барвники *молекулярні, іонні і колоїдні*. Види барвників називаються відповідно до механізму їх розчинення в скломасі.

До *молекулярних* барвників належать оксиди і селеніди важких металів – хрому, марганцю, нікелю, кобальту, заліза тощо. Під час варіння скла основна частина цих барвників вступає в реакцію з іншими компонентами скла, утворюючи забарвлені складні мікрокристали силікатів, боратів і сульфоселенідів, які рівномірно розчиняючись у скломасі, забезпечують його гомогенне забарвлення.

До *іонних* барвників належать перехідні і рідкоземельні елементи, які знаходяться у склі в одній або декількох ступенях окислення. Сучасне уявлення про іонне забарвлення полягає в тому, що вільний іон розглядається в оточенні поля лігандів (забарвлювального комплексу).

Колоїдні барвники знаходяться в готовому склі у колоїдно-дисперсному стані, яке виникає під час хімічних реакцій відновлення іонів-барвників до атомів і подальшої агрегації атомів до колоїдів. Під час варіння скла в більшості випадків виходить безбарвне скло з розміром колоїдних частинок менше ніж 5 нм.

У разі колоїдного способу забарвлення головним фактором є вторинна теплова обробка, за якої відбувається зростання колоїдних частинок і забарвлення скла. Від неї залежать розмір і кількість колоїдних частинок, які значною мірою визначають інтенсивність, рівномірність і колір одержуваного скла.

Глушники

Глушники додають до складу шихти для набуття склом властивостей розсіювання світла або непрозорості, що можна визначити як різновид колоїдного забарвлення. Глушіння спричиняється частинками невеликого розміру речовин, що виділяються з розплаву скломаси під час її охолодження або додаткової теплової обробки через обмежену розчинність або майже повну нерозчинність деяких речовин у склі.

Для глушіння скла найчастіше застосовується фториста і фосфорна сировина: кріоліт – $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, фтористий кальцій – CaF_2 , кремнефтористий натрій – Na_2SiF_6 , фосфорнокислий кальцій $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Залежно від способу утворення та природи знепрозорювальної фази, глушіння скла можна розділити на такі групи: кристалічні, краплинні і газові. Найбільш поширеним є скло з кристалічним глушінням. Зазвичай для необхідного глушіння скла фтористі з'єднання додають у шихту з розрахунку вмісту глушника у склі 3–7 %, а фосфорні сполуки з розрахунку 2–3 % залежно від складу скла. Оксиди цирконію, олова, алюмінію, солі цинку, олова та інших з'єднань додають у скло з розрахунку 1–4 мас. %.

Освітлювачі

Освітлювачі – це речовини, що додаються у шихту для полегшення звільнення скломаси від газових домішок (бульбашок), тобто для поліпшення процесу освітлення. Освітлювачі дають можливість знизити температуру варіння скломаси, що забезпечує економію палива і вогнетривів, подовжує термін роботи скловарних печей.

Як освітлювачі застосовують оксиди або солі металів та інших з'єднань, що розкладаються з виділенням великих бульбашок кисню, сірчаного та азотного ангідриду. Найбільш поширеними освітлювачами є

сульфат натрію, діоксид миш'яку, натрієва і калієва селітра, амонійні солі – сірчаноокислий, азотноокислий, хлористий амоній; хлористий натрій, оксид церію. Вміст освітлювачів у скляній шихті невеликий: від 0,1 мас. % до 1,5–2 мас. % залежно від складу і умов його варіння.

Знебарвлювачі

Знебарвлювачі застосовуються з метою забезпечення світлопрозорості скла. Існують два способи знебарвлення – хімічний та фізичний.

Хімічним способом оксид заліза Fe(II) перетворюється на оксид заліза Fe(III). З цією метою застосовують триоксид миш'яку As_2O_3 , калієву та натрієву селітру KNO_3 і $NaNO_3$, сульфат натрію Na_2SO_4 , хлористий натрій $NaCl$. Кращим окиснювачем є As_2O_3 . Однак його застосування ускладнене тим, що він отруйний у будь-яких з'єднаннях, зокрема і парах.

Фізичний спосіб знебарвлення полягає у додаванні речовин, що забарвлюють скломасу до кольору, близького до зеленого, причому загальна прозорість скла при цьому знижується. Як фізичні знебарвлювачі застосовують діоксид марганцю MnO_2 , металевий селен Se , оксид нікелю NiO , оксид кобальту Co_2O_3 і рідкоземельні сполуки церію, германію, титану, цирконію, торію, неодиму тощо.

Хімічні знебарвлювачі додають у шихту залежно від складу скла з розрахунку їх змісту в склі від 0,000 5 мас. % до 3 мас. %, Фізичні знебарвлювачі – залежно від необхідного кольору скла.

Прискорювачі

Прискорювачі – матеріали, що прискорюють процес скловаріння. Для інтенсифікації варіння скла використовують фтористі з'єднання, амонійні солі, хлористий натрій, оксид бору та барію, нітроти. Фториди підвищують гомогенність і сприяють освітленню скла, прискорюють варіння на 15–16 %. Їх додають у кількості 0,5–1,0 % понад 100 %. Амонійні солі за умови додавання у кількості понад 3 % прискорюють варіння на 10–15 %. Оксид бору в кількості 1,5 % понад 100 % прискорює варіння так само, як фториди. Особливо ефективно інтенсифікується варіння скла за одночасного додавання фтору і бору. Оксид барію у кількості 0,25–0,5 % замість оксиду кальцію прискорює варіння на 10–15 %.

Окиснювачі та відновники

Окиснювачі використовують для створення окисних умов варіння, які необхідні під час варіння деякого кольорового скла. Як окиснювачі застосовують нітрати, миш'як, перекис марганцю та інші речовини, які розкладаються з виділенням кисню в процесі варіння скла.

Натрієва селітра NaNO_3 за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ починає виділяти кисень, а за температури $725\text{ }^\circ\text{C}$ повністю розкладається з виділенням окису натрію, азоту і кисню. Калієва селітра розкладається за більш високої температури, ніж натрієва ($925\text{ }^\circ\text{C}$), і надає тому більш сильну окисну дію. Калієва селітра ще більш гігроскопічна, ніж NaNO_3 . Двоокис церію CeO_2 за високої температури розкладається з виділенням окису церію і кисню і є найсильнішим окиснювачем і прекрасним знебарвлювачем.

Відновники. Крім вуглецевих відновників (деревна тирса, вугілля, кокс, торф'яний напівкокс), застосовують винно-кам'яну сіль і з'єднання олова.

Винно-кам'яна сіль $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ у чистому вигляді – це кристалічний білий порошок. У скловарінні застосовують дешевший неочищений винний камінь бурого кольору. Використовується як відновник під час варіння мідного рубіна.

Зі сполук олова в якості відновників застосовують SnO – порошок білого кольору; олов'яну сіль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гігроскопічні кристали білого кольору, і олов'яну тирсу Sn .

5.3 Технологічні процеси виробництва скловиробів різних типів

Силікатоутворення

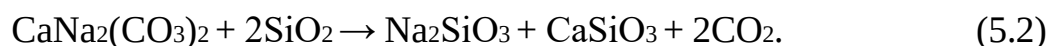
Під час нагрівання сировинної суміші відбуваються різні фізико-хімічні процеси, що супроводжують склоутворення. Наведемо їхню послідовність у порядку зростання температур:

1. Твердофазні реакції в області контакту між зернами (утворення подвійних карбонатів і силікатів із виділенням CO_2).
2. Утворення евтектичних і карбонатних розплавів, що вкривають кварцові зерна. Реакції розкладання карбонатів, гідратів із виділенням CO_2 , H_2O .
3. Реакції в рідкій фазі карбонатних розплавів із кварцовими зернами (утворення силікатних розплавів).

Насамперед розглянемо процеси силікатоутворення у безсульфатних шихтах, до яких належать реакції в содовій шихті ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$). Під час нагрівання звичайної скляної шихти за температури 100–120 °C видаляється гігроскопічна вода й, починаючи з температури 500–550 °C, утворюється подвійний натрієво-кальцієвий карбонат $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ з температурою плавлення 813 °C за такою реакцією:

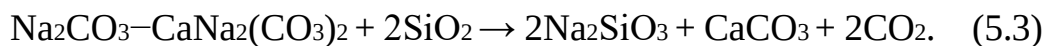


Виділення CO_2 із шихти починається за температури ~ 600 °C. За цієї ж температури утворюється подвійна сіль $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, яка починає взаємодіяти з SiO_2 із виділенням CO_2 . За температури ~ 720 °C Na_2CO_3 взаємодіє з SiO_2 із виділенням CO_2 ; за температури 912 °C CaCO_3 взаємодіє з SiO_2 із виділенням CO_2 . Розкладання подвійного карбонату під час дії кремнезему супроводжується виділенням CO_2 за такою реакцією:

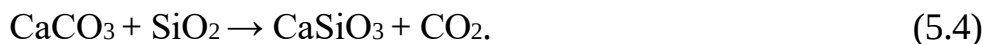


Ця реакція відбувається в температурному інтервалі 600–830 °C. За температури 780 °C утворюється евтектичний розплав $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, що з підвищенням температури все більш активно взаємодіє з SiO_2 . Після закінчення взаємодії розплаву з SiO_2 за температури 890–900 °C починається реакція між CaO , що знову виділяється з CaCO_3 , і SiO_2 . Процес взаємодії евтектичного розплаву з SiO_2 можна схематично подати у такий спосіб:

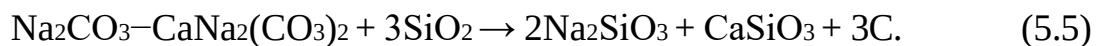
1. Перша фаза:



2. Друга фаза (евтектичний сплав):



3. Підсумкова реакція матиме вигляд:



За температури понад 855 °С плавиться сода, що раніше не прореагувала; далі, за температури 912 °С дисоціює CaCO₃. За температури 960 °С подвійний карбонат CaNa₂(CO₃)₂, що не встиг прореагувати, дисоціює на CaO, Na₂O і CO₂. Далі за температури 1 010 °С CaO, який раніше не прореагував, утворює з SiO₂ метасилікат кальцію:

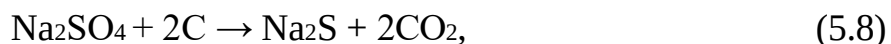


До кінця силікатоутворення шихта буде спеченою масою силікатів, пронизаною газами, що не встигли виділитися з неї. У шихтах, що містять глиноземні матеріали, за температури 600–900 °С утворюються лужні та лужноземельні алюмосилікати. У шихті, що містить SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃ та Na₂CO₃, в інтервалі 350–700 °С утворюється потрібна сполука Na₂O·2MgO·6SiO₂, а за температури 550–700 °С – також аналогічна сполука Na₂O·3CaO·6SiO₂ (девітрит). Евтектики, утворені цими сполуками та силікатами натрію, плавляться за температури 710–760 °С.

Відповідні температури утворення розплавів такі: у склі системи PbO–SiO₂ – близько 800 °С та у склі системи Na₂O–B₂O₃–SiO₂ – близько 1 100 °С. Однак подальше підвищення температури необхідно, щоб у певний час досягти гарної гомогенізації та освітлення скломаси. Для сульфатних шихт характерними є такі реакції. За наявності в шихті Na₂SO₄ пряма реакція утворення силікату між сульфатом натрію та SiO₂ відбувається за такою схемою:



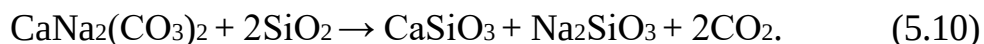
з помітною швидкістю лише за температур понад 1 200 °С. Для її прискорення до складу шихти додають відновник (вуглець). У результаті відновлення сульфату утворюються нестійкі проміжні сполуки сірки, зокрема сульфід натрію:



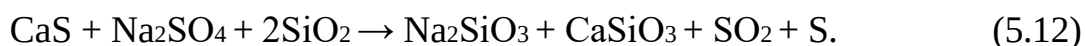
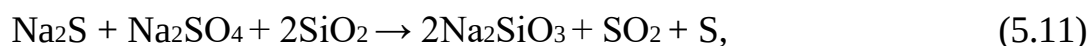
Ця реакція розпочинається за температури 620 °С. Сульфід натрію, що утворився, взаємодіє з вуглекислим кальцієм, з утворенням вуглекислого натрію і сульфиду кальцію:



Перебіг цієї реакції відбувається енергійно в діапазоні 740–800 °С. Вуглекислий натрій, що утворився, дає подвійну сіль із вуглекислим кальцієм (як це було у содовій шихті), а потім і відповідні силікати:



За температури 865 °С сульфат натрію реагує з сульфідами натрію та кальцію та з кремнеземом з утворенням відповідних силікатів, сірчистого газу та елементарної сірки, що вигорає за високої температури:



Ці реакції починаються за температури 500 °С. За температури 740 °С у шихті утворюється та плавиться евтектика Na_2S – Na_2SO_4 , а вище ніж 850 °С розплавляються сода та сульфат натрію. Тому, починаючи зі 740 °С, реакції відбуваються енергійно та закінчуються за температури 1 100 °С. Одночасно частина сульфіду натрію взаємодіє з вологою шихти з утворенням NaOH , що активно реагує з SiO_2 з одержанням гідратованого силікату натрію:



Аналогічні реакції відбуваються у шихті також і з сульфатами кальцію та барію. Виняток становить сульфат магнію, що під час нагрівання розкладається на MgO та SO_3 і не вимагає додавання відновника. Для інтенсифікації процесів силікатоутворення застосовують низку заходів. Швидкість силікатоутворення, як і будь-якого хімічного процесу, залежить від природи та хімічної активності компонентів шихти та їхньої реакційної поверхні; найважливіший вплив на неї чинить температура нагрівання шихти.

Швидкість утворення силікатів тим більше, чим вище вміст у шихті лужних і лужноземельних компонентів, причому найбільш реакційноздатні їхні гідроксиди: NaOH , KOH , Ca(OH)_2 тощо. Додавання в

шихту прискорювачів варіння скла (хлоридів, фторидів, боратів, солей амонію, сульфідів тощо) дозволяє одержати хімічно активні нестійкі проміжні сполуки та евтектики, що утворюють рідку фазу, за температури на 80–100 °С нижчої, ніж температура плавлення евтектик карбонатів і сульфатів. Силікатоутворення прискорюється також під впливом вологи, особливо гідратної. Гігроскопічна волога сприяє кращому розподілу в шихті лужних катіонів і полегшує їхній контакт із зернами піску; гідратна ж волога структурно зв'язана та відіграє під час реакцій у шихті таку ж роль, як і плавні, сприяючи руйнуванню кремнекисневого каркасу. У шихтах зі значним вмістом Na_2SO_4 вода взаємодіє з Na_2S з утворенням NaOH .

Силікатоутворення прискорюється зі збільшенням дисперсності матеріалів шихти, тобто зі зростанням їхньої реакційної поверхні. Головний засіб прискорення силікатоутворення – інтенсифікація теплопередачі від факелу до шихти та підвищення її температури. Випаровування вологи шихти, поліморфні перетворення, термічне розкладання компонентів, плавлення евтектик і силікатів – все це вимагає витрати теплоти. Під час утворення силікатів виділяється деяка кількість теплоти, але в цілому перша стадія процесу варіння – силікатоутворення – процес ендотермічний. Зі зростанням температури на 100–150 °С процес силікатоутворення прискорюється приблизно вдвічі.

Склоутворення

Після того як силікатоутворення закінчилося, у первинному силікатному розплаві залишаються зерна піску, який ще не увійшов до складу силікатів, що утворилися. Тому первинний розплав містить більше лужних, лужноземельних та інших компонентів, ніж готове скло заданого хімічного складу.

Розчинення залишкового піску (склоутворення) протікає повільніше, ніж силікатоутворення, займаючи 60–70 % загального часу варіння промислового скла.

Цей процес має подвійну природу – хімічну та фізико-хімічну. Залишкові зерна кварцу вступають із навколишнім розплавом у хімічні реакції, утворюючи силікати натрію з поступово зростаючим вмістом SiO_2 . Щоб реакції могли пройти до кінця, необхідно, щоб продукти реакцій безупинно відводились від поверхні зерен, а поверхневий шар замінювався на свіжий реагент – розплав. Однак внаслідок високої

в'язкості силікатних розплавів цей обмін відбувається повільно, продукти реакції накопичуються навколо зерен та утворюють плівки, у яких вміст SiO_2 стає настільки високим, що пісок перестає розчинятися.

Головну роль у відводі продуктів реакції відіграє дифузія, швидкість якої залежить, крім в'язкості дифузійного середовища, від різниці концентрацій речовини, що розчиняється, в об'ємах розплаву, між якими відбувається дифузія. Зі зменшенням цієї різниці дифузія, а, отже, і розчинення сповільнюються, що і відбувається у разі накопичення в розплаві SiO_2 біля поверхні зерен піску.

Швидкість склоутворення як хімічного процесу залежить від тих же факторів, що і швидкість силікатутворення, а саме: від складу скла та шихти, реакційної поверхні зерен у розплаві та температурних умов процесу. Водночас швидкість склоутворення залежить від фізичних властивостей та особливостей зерен, що розчиняються, від властивостей розчинника – розплаву та від швидкості його обміну на контакті з речовиною, що розчиняється.

Швидкість склоутворення залежить від в'язкості та поверхневого натягу розплаву. Висока в'язкість ускладнює дифузію, а за підвищеного поверхневого натягу розплаву погіршується змочування ним зерен піску, вони флотуються на поверхню розплаву та накопичуються, утворюючи агломерати, які розчиняються дуже повільно.

Додавання до складу шихти речовин, що зменшують поверхневий натяг, наприклад, сульфату натрію або сульфідів лужних і лужноземельних металів, прискорює розчинення кварцових зерен.

Час склоутворення тим менший, чим менші зерна піску. Для монофракційних пісків він обернено пропорційний їхній питомій поверхні. Неоднорідність пісків за зерновим складом, тобто одночасна наявність великих і пилоподібних зерен, збільшує час розчинення піску. Пилоподібні частки розчиняються першими, внаслідок чого в'язкість розплаву швидко зростає та розчинення більших зерен затримується.

На швидкість розчинення впливають також форма та чистота зерен кремнезему, а головне – будова SiO_2 – його кристалічний або аморфний стан. Кутасті зерна зі сторонніми домішками (оксидами заліза, карбонатами тощо) розчиняються швидше округлих, чистих зерен. Особливо велика різниця у швидкостях розчинення кристалічного і аморфного різних видів кремнезему: аморфний SiO_2 , вступивши у реакцію з розчинами лугів, здатний утворювати лужні силікати вже за температури

180–200 °C. На швидкість розчинення кварцових зерен сильний вплив чинить температура розплаву. Склоутворення промислового силікатного скла прискорюється найбільше в інтервалі температур розплаву 1 550–1 600 °C. У цьому інтервалі підвищення температури на кожні 10 °C збільшує швидкість розчинення SiO_2 на 10–15 %, а поза межами цього інтервалу (нижче 1 550 °C та вище 1 600 °C) – на 5–7 %. Внаслідок дифузійного характеру склоутворення його швидкість залежить від інтенсивності масообміну на контакті розплаву із зернами SiO_2 так само, як і від температури. Скломаса, що рухається, видаляє з поверхні кварцових зерен захисну кремнеземну плівку, що дає імпульс до нової активізації їхнього розчинення. Умови інтенсивного масообміну в скломасі можуть створюватися, наприклад, під час інтенсивного перемішування її газами або у разі надання розплаву обертового руху з великою швидкістю.

Освітлення розплаву

Після завершення склоутворення скломаса перенасичена газами, що знаходяться в розчиненому стані, а також у вигляді бульбашок різних розмірів.

Головне джерело утворення газів – шихта. Шихти промислового силікатного скла можуть виділяти в середньому до 20 мас. % газів (CO_2 , O_2 , SO_3 , NO_2), а також пари води. Більша частина газів видаляється безпосередньо в пічний простір, однак частина, у вигляді бульбашок різного розміру, залишається в самому розплаві.

Видимі газові бульбашки утворюються в скломасі ще на стадії силікатоутворення в процесі реакцій, що відбуваються на поверхні контакту зерен піску з первинним розплавом. Бульбашки продовжують утворюватися і на стадії розчинення зерен піску, тому що SiO_2 , який переходить в розплав силікатів, хімічно розкладає залишки солей з виділенням CO_2 і SO_3 .

Нарешті, скломаса здатна хімічно зв'язувати гази та пари води з полум'яного простору скловарної печі. У результаті в одному об'ємі промислового скла виявляється до п'яти об'ємів зв'язаних газів – парів води, вуглекислоти, сірчистого газу, кисню та азоту. Для того, щоб звільнити скломасу від бульбашок, потрібно створити такі умови, за яких вони могли б піднятися до поверхні розплаву та прорвати її. У цьому і полягає власне процес освітлення скломаси. Завданням освітлення є видалення бульбашок, що залишилися, а також зменшення концентрації

розчинених газів (дегазація) – імовірної причини вторинного спінювання.

Найбільше швидкість освітлення залежить від розміру бульбашок і в'язкості скломаси. Зі свого боку, розмір бульбашок залежить від тиску газів всередині і від факторів, що протидіють зростанню бульбашок – поверхневого натягу та в'язкості скломаси. Бульбашки не можуть вийти зі скломаси, коли їхні розміри малі, а в'язкість скломаси висока.

Швидкість зростання або розчинення бульбашок залежить від швидкості дифузії газів у скломасі, тобто від природи газів (швидше дифундують гази, молекули яких мають менший розмір), а головне – від в'язкості скломаси. Бульбашки ростуть швидше за малої в'язкості та високої температури розплаву. Швидкість же розчинення бульбашок зростає зі зниженням температури; однак це відбувається до певної температурної межі, нижче якої починає сильно зменшуватися швидкість дифузії, внаслідок чого швидкість розчинення також знижується.

Температура розплаву на стадіях провару шихти та освітлення повинна бути високою для полегшення виходу бульбашок. Освітлення прискорюється під час нагрівання скломаси в тонкому шарі зсередини за допомогою електроенергії, а також зверху полум'ям.

Процес хімічного освітлення можна підсилити фізичними способами:

- 1) зниженням в'язкості скла;
- 2) впливом на потоки скла;
- 3) механічним перемішуванням розплаву за допомогою бурління і вдмухування газів;
- 4) механічною вібрацією розплаву за допомогою звукових або ультразвукових коливань;
- 5) видаленням бульбашок за допомогою центрифугування;
- 6) застосуванням вакууму або тиску.

Технічно в широкому масштабі застосовують тільки перші три способи.

Основним технологічним прийомом, що застосовується для освітлення розплавів є використання хімічних домішок-освітлювачів, що розкладаються за високих температур та утворюють великі бульбашки, які виділяються під час розчинення газів у скломасі. Хімічні освітлювачі повинні мати високий тиск розкладання (тиск насиченої пари) тільки за високих температур, коли виділення газів із шихти, що плавиться, практично закінчене, а в'язкість розплаву досить мала. Це й обумовлює високу швидкість підйому бульбашок.

Через те, що скло маса перенасичена здебільшого вуглекислим газом, освітлювачі повинні видаляти з неї інші гази (наприклад, SO_2 , O_2 , H_2O). Крім того, освітлювачі можуть зменшувати поверхневий натяг на межі «газ – розплав» (Na_2SO_4 , Sb_2O_3 та ін.), або ж знижувати в'язкість скло маси (фториди, сполуки бору). Для прискорення освітлення практикують також барботаж – пропускання через розплав за певним режимом великих бульбашок, що містять пари води, повітря або кисню. Хімічне освітлення починається тоді, коли парціальний тиск газів освітлювачів у розплаві стає більшим за їхній парціальний тиск у бульбашках. У цьому випадку бульбашки починають зростати в результаті дифузії в них газової фази. Парціальні тиски залежать від температури, виду освітлювача, його розчинності, складу скла, а також від концентрації освітлювача в розплаві.

Найпоширенішими освітлювачами є сульфат натрію (сульфатне освітлення) і полівалентні оксиди, наприклад, оксиди арсену, стибію тощо (кисневе освітлення); потім ідуть галогеніди, особливо фториди та хлориди, що мають за високих температур більший тиск пари.

У виробництві промислового листового, тарного скла і скловолокна здебільшого використовується освітлення сульфатами або сульфідами. Під час варіння безбарвного скла освітлення здійснюється сульфатами, а додавання джерел кисню проводяться лише тоді, коли необхідне хімічне знебарвлення. Найважливішою сировиною для додавання сульфатів є солі натрію, кальцію і барію, які в окремих випадках можуть замінятися на сульфати калію, магнію і алюмінію.

Для освітлення оптичного скла, за винятком сульфату, застосовуються ті ж засоби освітлення, що і для іншого спеціального скла, однак головним є кисневе освітлення з використанням As_2O_3 , Sb_2O_3 , антимонатів, рідше оксидів церію, що застосовуються разом з нітратами – джерелами кисню.

Для поліпшення умов варіння та освітлення використовують також фториди: плавиковий шпат (CaF_2), кремнефтористий натрій (Na_2SiF_6), кріоліт (Na_3AlF_6) і біфторид калію (KHF_2). Завдяки появі додаткової евтектики приблизно за температури $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, фториди краще обволікають зерна кварцу та прискорюють їхнє розчинення і, як наслідок, знижують температуру виділення газів із шихти, що плавиться. Крім того, завдяки фторидам зменшуються в'язкість і поверхневий натяг розплаву, внаслідок чого прискорюються підйом і виділення бульбашок із поверхні та відповідно освітлення. Хімічний ефект освітлення визначається тиском

насичених парів, що утворюються під час розкладання фторидів.

Гомогенізація розплаву

Після закінчення провару шихти скломаса складається з мікроділянок (комірок) різнорідних розплавів. Силікатні розплави, що утворюються навколо різних зерен піску в процесах силікато- і склоутворення, різняться за своїм хімічним складом, тому що співвідношення компонентів, що вкривають або оточують зерна, не може бути зовсім однаковим у всіх точках шихти або розплаву; до того ж зерна піску мають різні розміри. Комірки відокремлюються одна від одної поверхнями поділу, що утворилися під дією сил поверхневого натягу.

Якщо шихта погано перемішана та складена з матеріалів неоднорідного зернового складу, ділянки різнорідних розплавів збільшуються в розмірах і різниці в їхніх хімічних складах стають більш суттєвими. Під час руху в басейнах скловарних печей різнорідні ділянки розтягуються в шари та тонкі нитки, які у разі певного розходження в хімічних складах і показниках заломлення можна побачити в готовому склі у формі так званих звивин. Хімічна неоднорідність у вигляді шарів, які навіть не спостерігаються неозброєним оком, а ще більше – у формі звивин, викликає появу в склі механічних напружень, що збільшують його крихкість і нерідко приводять до розтріскування виробів. Тому під час підготовки скломаси до вироблення її необхідно зробити хімічно однорідною (гомогенізувати).

Склад скломаси, як і склад будь-якої рідини, вирівнюється шляхом молекулярної дифузії; однак на відміну від малов'язких рідин за допомогою тільки однієї дифузії скломасу гомогенізувати неможливо. Для того щоб гомогенізувати скломасу, їй потрібно надати рух; хоча через високу в'язкість скломасі не можна надати вихровий (турбулентний) рух, за якого перемішування відбувається більш активно та повно. Проте навіть у разі властивої скломасі ламінарної течії, прикордонні плівки різнорідних комірок розтягуються в найтонші шари або нитки з розвиненою поверхнею контакту. Поблизу цієї поверхні полегшується взаємна дифузія контактуючих розплавів і зменшуються різниці в їхньому хімічному складі. Таку гомогенізуючу роботу виконують потоки скломаси, які рухаються, а також бульбашки, які піднімаються до поверхні розплаву: вони розтягують прикордонні плівки комірок, не розриваючи їх.

Для одержання однорідної скломаси насамперед необхідна однорідна шихта, ретельно перемішана і зволожена, а за можливості і ущільнена. Під час завантаження у піч шихта не повинна розпорошуватися та розшаровуватися; необхідно точно дотримуватися її постійного співвідношення за масою зі зворотним боєм скла. Гомогенізацію скломаси полегшують висока температура та мінімальна в'язкість розплаву. У разі сучасних інтенсивних методів підготовки скломаси широко застосовують штучні засоби гомогенізації – бурління та механічне перемішування розплаву. Сприяє гомогенізації скломаси також її електричний підігрів.

Охолодження розплаву

Останньою стадією підготовки скломаси до вироблення є її охолодження (остудження), яке починають вести наприкінці стадій освітлення та гомогенізації розплаву. Через те, що охолоджена скломаса має занадто велику в'язкість для того, щоб її можна було освітлити або гомогенізувати, то обидві ці стадії повинні завершуватися до початку охолодження. З цією метою охолодження спочатку ведуть повільно до температури скломаси близько 1300 °С, після чого швидкість охолодження можна збільшити в будь-яких доступних межах.

На стадії охолодження скломаса повинна отримати температурну однорідність у вироблюваному об'ємі. Для цього температуру скломаси знижують безупинно та рівномірно за об'ємом без випадкових місцевих перегрівів або переохолодження окремих ділянок розплаву. Механічне перемішування розплаву, що практикується для його хімічної гомогенізації, ефективно сприяє вирівнюванню температури скломаси.

Загальна характеристика процесів формування скла

Формування скла – це процес перетворення скломаси у скляні вироби різного призначення. Під час формування тісно переплітаються один з одним явища теплопровідності, променистого (а в деяких випадках і конвективного) теплообміну і течії рідини (скломаси), в'язкість якої змінюється в широких межах.

Одною з характерних рис склоутворювальних розплавів є здатність їх до поступового твердіння під час переходу з рідкого у твердий стан. Основною властивістю, що визначає цей процес, є в'язкість. У виробничих умовах перетворення розплавленої скломаси в готовий виріб, що відбувається в процесі формування, характеризується безперервним

збільшенням в'язкості. Загальний хід цього процесу в часі обумовлений двома найбільш характерними і важливими його стадіями: формоутворення і фіксації форми.

На стадії формоутворення пластичній скломасі надають необхідну конфігурацію майбутнього виробу. Поводження скломаси на цій стадії визначається її реологічними і поверхневими властивостями – в'язкістю, поверхневим натягом, і характером температурної зміни цих властивостей.

На стадії фіксації форми в результаті твердіння скломаси закріплюється конфігурація відформованого скловиробу, характер якого обумовлений видом виробу (скла) і застосовуваним способом його охолодження. Важливу роль на цій стадії формування відіграють також особливості зміни реологічних властивостей скломаси під час її охолодження; швидкість охолодження скломаси, що залежить від її теплофізичних властивостей і умов навколишнього середовища, і швидкість твердіння скла, що обумовлена характером його охолодження.

Основними характеристиками процесу формування скла є: *робочий інтервал в'язкості* скломаси і відповідний йому *температурний інтервал формування*, час проходження робочого інтервалу в'язкості (*тривалість формування*).

Робочий інтервал в'язкості встановлює межі зміни в'язкості скломаси під час формування до моменту, коли зовнішній шар виробів твердіє настільки, що перешкоджає деформації виробу.

У разі будь-якого способу формування наявні два процеси: деформування (формозміна) скломаси та її поступове твердіння внаслідок охолодження. Повний час формування звичайно визначається часом твердіння скломаси, тому що час деформування менше часу твердіння.

Під час формування скловиробів вирішальне значення мають хімічний склад скла, вид формувальних пристроїв і характер їхнього контакту зі скломасою під час формування, температурний режим виробу і форми, умови охолодження. Кожний з цих факторів впливає на швидкість твердіння скломаси, що в кінцевому підсумку визначає якість виробу і продуктивність склоформувальних машин.

Найбільш складним є процес механізованого формування порожніх скловиробів на склоформувальних машинах. На сучасних машинах цей процес зазвичай відбувається в кілька стадій – подача скломаси на формування, попереднє і остаточне формування, охолодження. Під час механізованого формування скловиробів до основних технологічних

властивостей скла – в'язкості та швидкості твердіння – висуваються досить складні вимоги. У випадку механізованого формування склотари під час утворення краплі в'язкість не повинна занадто швидко збільшуватися зі зниженням температури. У разі потрапляння в чорнову форму і за час перебування там в'язкість скломаси повинна також змінюватися досить повільно для того, щоб відбулося якісне оформлення горла та кульки. У чистовій же формі після остаточного видування і після видачі з машини в'язкість і швидкість твердіння повинні збільшуватися для того, щоб утримати зовнішню форму від деформування під дією сил ваги та поверхневого натягу.

Таким чином, для механізованого формування під час вибору складу скла та умов охолодження доводиться враховувати весь комплекс вимог, що визначає, в кінцевому підсумку, швидкість твердіння скла, а, отже, продуктивність машин і якість продукції. Основні методи оформлення скловиробів із розплаву є такими.

Видування – для виготовлення великого асортименту порожнистих виробів із сортового, тарного, електротехнічного, хіміко-лабораторного, медичного та інших видів скла.

Пресовидування – для виробництва широкогорлих товстостінних порожнистих виробів: харчової, медичної, парфумерної, хімічної та іншої скляної тари.

Пресування – для виготовлення суцільних (масивних) або порожніх виробів, різноманітних за формою, розмірами і призначенням: будівельні блоки, лінзи, призми, плитки, екрани, конуси для електронно-променевих трубок та інших виробів побутового, тарного, світлотехнічного скла тощо.

Відцентрове формування – для виготовлення товстостінних порожнистих виробів зі світлотехнічного, електровакуумного, технічного і художнього скла.

Витягування – для формування плоского або рифленого листового скла, скляних труб, трубок і стрижнів, скляної плівки, скляного волокна.

Прокатка – для формування плоского, візерункового армованого, профільованого і хвилястого скла.

Формування на підложці з розплавленого металу (флоат-метод) – для одержання листового скла з полірованою поверхнею. Може також бути застосовано в поєднанні зі способами прокатки і витягування.

Роздування струменя скломаси – для виготовлення штапельного скляного волокна, нетканого полотна зі скловолокна.

Молірування (гнуття) – для виробництва заготовок оптичного скла, скульптурних і декоративних виробів, панорамного скляного та загартованого листового скла для автомобільного та інших видів транспорту, сферичних відбивачів.

Спінювання – для виготовлення піноскла у вигляді блоків, плит, крихти та інших виробів теплоізоляційного, звукоізоляційного та іншого технічного призначення.

Виливка – для виробництва суцільних (масивних) блоків-заготовок або великогабаритних спеціальних виробів.

Орієнтовні параметри найпоширеніших способів формування скловиробів наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – В'язкі та температурні інтервали для основних способів формування скловиробів

Способи формування	Температура, °C	Робочий інтервал в'язкості, Па·с	Тип виробів
Пресування	650–1 050	10^3 – $4 \cdot 10^7$	Склоблоки, лінзи, призми, плитки, екрани, ізолятори, посуд
Пресовидування	700–1 100	10^3 – $4 \cdot 10^7$	Порожністі вироби з широким горлом: консервні банки та інша тара
Видування	750–1 100	$5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^6$	Вузькогорла склотара: пляшки різних ємностей, вироби з сортового посуду та художнього скла
Відцентроване формування	800–1 150	10^2 – 10^6	Порожні скляні вироби, конуси для електронно-променевих трубок
Витягування	700–1 050	10^3 – 10^7	Листове скло, скляні драти, труби
Прокатка	800–1 150	10^2 – 10^6	Листове скло
Формування на розплаві металу	1 000–1 200	10^2 – 10^5	Листове скло

Відпал скла

У технології скла термін «відпал» характеризує процес видалення або зменшення внутрішніх залишкових напружень у скловиробах.

У процесі формування виробів зі скла та їх охолодження між поверхневими і внутрішніми шарами виникає різниця температур, пов'язана з поганою теплопровідністю скла. У результаті нерівномірного охолодження поверхневих і внутрішніх шарів у склі виникають

напруження стиску і розтягування. Швидкість зникнення напружень обернено пропорційне в'язкості середовища.

Коли скло після швидкого охолодження повністю остигає, тобто досягає однакової температури по всьому об'єму, напруження, що виникли в момент охолодження, або зникають, тоді вони називаються тимчасовими, або залишаються, тоді вони називаються залишковими. Перший випадок наявний, коли процес швидкого охолодження відбувається за температур, за яких в'язких (непружних) деформацій в склі практично немає. Другий випадок виникнення залишкових напруг пов'язаний з в'язкими (непружними) змінами форми скла і має вирішальне значення для отримання загартованого або відпаленого скла.

Процес відпалу більшості скловиробів проводять у чотири стадії (рис. 5.1).

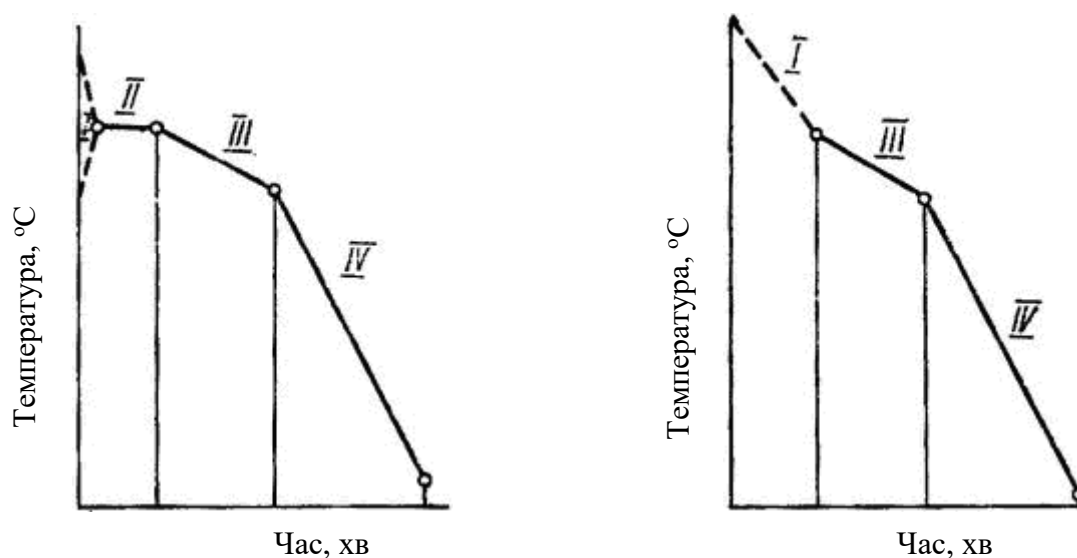


Рисунок 5.1 – Крива відпалу скла:
1 – штучні вироби; 2 – листове скло

1. *Стадія попереднього нагрівання або охолодження* (відрізок 1) – вироби повинні бути доведені до заданої вищої температури відпалу зі швидкістю, що не викликає їхнього руйнування.

2. *Стадія постійної температури* (відрізок 2) – вироби витримуються за вищої температури відпалу протягом часу, достатнього для заданого зменшення напружень.

3. *Стадія повільного охолодження* (відрізок 3) – вироби охолоджуються з досить малою швидкістю, що не допускає виникнення нових залишкових напруг, які перевищують задані для цієї стадії.

4. *Стадія швидкого охолодження* (відрізок 4) – вироби охолоджуються зі швидкістю, яка забезпечує допустимі тимчасові напруги.

У деяких випадках, коли за умовами формування виріб рівномірно прогрітий (наприклад, стрічка листового скла), режим відпалу здійснюється у три стадії: охолодження до температури відпалу, повільне охолодження і прискорене охолодження.

Окремі стадії процесу охолодження показані на кривих прямими відрізками, довжина яких залежить від тривалості тієї чи іншої стадії. На практиці подібні криві режиму відпалу будують для кожного виду виробу, і ними користуються під час встановлення температурного режиму в печах відпалу.

Температурний інтервал відпалу (*зона відпалу*) обмежений верхньою температурою відпалу T_v і нижньою T_n . *Верхньою температурою відпалу* називається температура, що відповідає в'язкості 10^{12} Па·с (для звичайного промислового скла знаходиться в межах 400–600 °С), за якої протягом 3 хв знімається 95 % залишкових напружень. *Нижня температура відпалу* – температура, що відповідає в'язкості $10^{13,5}$ Па·с, за якої за 3 хв знімається 5 % напружень. T_n на 50–150 °С нижче T_v (залежності від складу скла).

Режим відпалу скловиробів визначається властивостями скла, формою і розмірами виробів, технологією їхнього виготовлення, конструктивними особливостями печі відпалу. Параметри окремих етапів відпалу (температури, тривалості, швидкості нагріву) вибирають з огляду на допустиму для кожного конкретного виробу напругу на основі законів виникнення, розподілу і релаксації напружень.

У промисловості для відпалу скляних виробів використовуються переважно такі типи безперервних печей: вагонетки з горизонтальним переміщенням скляних виробів; горизонтальні конвеєрні з безперервним переміщенням скляних виробів на різних конвеєрах (сітчастих, пластинчастих, роликових тощо); вертикальні конвеєрні з конвеєрами колискового типу. Зазвичай вибирають таку температуру відпалу скляних виробів, за якої витримка становить від 3 хв до 20 хв.

Контроль якості відпалу

Контроль відпалу скляних виробів заснований на властивості скла втрачати свою оптичну ізотропність за наявності в ньому залишкових напружень. Кількісно величину напружень вимірюють комбінованими

приладами полярископами-поляриметрами, які мають спеціальне пристосування – компенсатори.

Компенсатори виготовляють з деяких кристалічних речовин з певною величиною подвійного променезаломлення. За кут повороту компенсатора, за якого вирівнюється різниця ходу променів у напруженому скляному виробі, визначають величину цих напруг.

5.4 Спеціальні види архітектурно-будівельного скла

Спеціальне архітектурно-будівельне скло містить: енергозберігаюче скло з покриттям, що утримує тепло; сонцезахисне скло, яке зменшує проходження сонячної енергії; ламіноване (безпечне) скло, що складається з кількох шарів; загартоване скло, яке відзначається підвищеною міцністю та термостійкістю; візерункове та «декоративне» скло; а також піноскло – легкий тепло- та звукоізоляційний матеріал.

Види спеціального скла за властивостями та призначенням:

1. Енергозберігальне скло має низькоемісійне покриття, що пропускає сонячне випромінювання, але відбиває тепло з приміщення, утримуючи його всередині.

2. Сонцезахисне скло має покриття, що зменшує пропускну здатність світлової теплової енергії від сонця.

3. Ламіноване скло складається з двох або більше шарів скла, скріплених прозорою плівкою, що робить його безпечним – під час розбиття уламки залишаються на плівці.

4. Загартоване скло (термічно оброблене) значно міцніше за звичайне скло і безпечніше під час руйнування.

Візерункове скло має рельєфний візерунок на поверхні і використовується для декоративних цілей.

Армоване скло має вставлену у склопровідну сітку, що підвищує його пожежобезпечність та міцність.

Піноскло – це тепло- і звукоізоляційний матеріал, порувата скляна маса, яка застосовується як утеплювач.

Атермальне скло – це скло, оброблене для підвищення його енергозбережних властивостей, зокрема, для захисту від перегріву.

Декоративне скло використовується для прикраси інтер'єрів та фасадів, включно з тонованими та матовими варіантами.

5.5 Захисні неорганічні тугоплавкі покриття. Склоемалі та технологія емалювання металів

Класифікація емалей

Емалі – це склоподібні легкоплавкі сплави, що наносяться тонким шаром на поверхню металевих виробів. Розрізняють емалі технічні і художні.

Технічні емалі, якими вкривають вироби з чавуну, сталі, алюмінію і сплавів легких металів, розділяють на ґрунтові і покривні. Ґрунтові емалі наносять на вироби першим, ґрунтовим шаром, що добре поєднується з металом. Використовують і безґрунтові емалеві покриття, які наносять безпосередньо на поверхню виробу.

Технічні емалі призначені для захисту виробів від дії кислот і лугів.

Господарські емалі наносять на посуд, пральні машини, холодильники, санітарно-технічне устаткування, електроосвітлювальну апаратуру тощо.

Спеціальні емалі слугують для покриття промислової апаратури, цистерн, труб, архітектурних деталей тощо. Художні емалі, які наносять на вироби з кольорових і дорогоцінних металів, містять ті ж оксиди, що і технічні. Аналогічна і технологія їхнього одержання.

Для одержання кольорових емалей використовують барвники, для одержання емалей, які світяться, – люмінофори. Особливим видом покривних сплавів для виробів зі сталі є кислото-, луго- і жаростійкі емалі, що не відрізняються за хімічним складом від звичайних покривних.

Емалеві покриття відрізняються твердістю, зносостійкістю, абразивостійкістю, корозійною стійкістю, стійкістю проти вивітрювання, жаростійкістю і кольоростійкістю. Вони гігієнічні, нетоксичні, їх можна забарвлювати в будь-який колір, надаючи різні відтінки. Емалі підвищують термін служби виробів, дають можливість замінити дорогу нержавіючу сталь, а також кольорові і дорогоцінні метали на маловуглецеву і низьколеговану сталь і алюміній.

Залежно від фазового складу і технології формування розрізняють покриття склоемалеві (складаються практично тільки зі склофази), склокристалічні (містять 30–50 % тонкодисперсної (5–7 мкм) кристалічної фази) і композиційні (склокерамічні, склометалеві тощо).

Залежно від властивостей розрізняють декоративні покривні емалі, захисно-декоративні, хімічно стійкі, самоочисні, електролюмінісцентні,

жаростійкі, електроізолюючі, електропровідні тощо. Хімічна стійкість щодо води і атмосферних впливів необхідна для всіх емалей.

Склади емалей

Грунтові емалі для виробів із заліза і сталі містять оксид кремнію (50–60 %), оксид алюмінію (2–8 %), оксид кальцію (4–10 %), оксид натрію (12–30 %), борний ангідрид (0–30 %), фтор (7–9 %), оксиди кобальту (1–3 %) тощо.

Покривні емалі, якими покривають ґрунтовий шар, поділяють на глухі (білі, кольорові) і прозорі (безбарвні, кольорові). Вони містять ті ж оксиди, що і ґрунтові, і, крім того, оксид олова, сурм'яний ангідрид (8 %), оксид цирконію (15 %), оксид титану (16–17 %) тощо.

Основним компонентом майже всього скла і емалей є SiO_2 . Для зниження температури плавлення кремнезему застосовують оксиди: Na_2O і K_2O (рідше). Як плавень, що одночасно зменшує коефіцієнт термічного розширення, застосовують B_2O_3 . Досить суттєвим компонентом майже всіх практичних емалей є фтор, що також значно знижує в'язкість силікатних розплавів. З названих компонентів можуть бути одержані цілком задовільні за плавкістю, хімічною стійкістю та іншими властивостями емалі, які у разі додавання оксидів зчеплення (CoO , NiO) можуть бути використані як ґрунтові емалі для сталі, а в разі додавання глушителей і барвників – як покривні емалі різного призначення. Часто застосовуються під час одержання емалей також Al_2O_3 і CaO , а також TiO_2 . Для емалей з особливими властивостями до складу додають PbO , ZnO , MgO тощо.

Під час розрахунку рецептури виходять, насамперед, з наступних властивостей емалей: в'язкості (плавкості), коефіцієнта термічного розширення і хімічної стійкості, що мають велике значення для всіх емалей.

Для досягнення необхідної в'язкості емалей вміст кремнезему в них здебільшого не перевищує 50–55 %. Виняток становлять лише безборові ґрунти і емалі, а також ґрунти для чавуну. Легкоплавкі емалі, якими є, наприклад, пудрові емалі для чавуну або свинцеві для дорогоцінних металів, містять зазвичай менше ніж 40 % SiO_2 , а емалі для алюмінію і його сплавів іноді зовсім не містять кремнезему. Крім того, емалі повинні містити підвищену, порівняно зі звичайним склом, кількість лужних оксидів, що становлять у середньому близько 20 %.

Кількість борного ангідриду в емалях у середньому становить 10–15%.

Фтор (що є плавнем) входить у сполуки майже всіх емалей у кількості не менше ніж 2–3 мас.%.

Для приготування емалей застосовують основні і допоміжні сировинні матеріали. Як основні матеріали використовують кварц, борну кислоту, соду, поташ, вапняк, цинкові білила, магнезит, глинозем, а також сировинні компоненти, що вміщують декілька оксидів: польовий шпат, глину, каолін, буру.

Допоміжними матеріалами слугують окисники (селітра), речовини, що обумовлюють зчеплення емалей з металом (оксиди кобальту, нікелю, молібдену тощо), глушители (фториди, оксиди олова, сурми, арсену, титану, цирконію, церію тощо), барвники (оксиди міді, марганцю, кобальту, хрому, нікелю тощо) і пігменти (сульфоселеніди кадмію, шпінелі тощо).

Міцність емалевих покриттів залежить не тільки від якості зчеплення ґрунтового шару з металом і з покривною емаллю, але, насамперед, від напружень, що виникають у системі «емаль – метал» як у процесі емалювання (постійні напруги), так і в процесі експлуатації виробів (тимчасові або перехідні напруги). Виникнення напруг обумовлено багатьма факторами, основним з яких є різниця коефіцієнтів термічного розширення емалі і металу. Якщо напруги перевершують межу міцності емалі на стиск або розтяг, то виникають порушення цілісності емалевого шару у вигляді сколів або тріщин (цек). Бажано, щоб коефіцієнти розширення емалі і металу були рівні. Але на практиці цього досягти важко. Тому застосовують емалі, у яких коефіцієнт термічного розширення трохи менше, ніж у металі, внаслідок чого емаль перебуває під напруженням стиску.

Великий вплив на характер і величину напружень, що виникають в емалевому шарі, чинить форма виробу. Якщо поверхня виробу має певну кривизну, то крім дотичних сил з'являються ще нормальні сили, що діють у радіальному до поверхні напрямку. Ці сили у разі ввігнутої поверхні прагнуть притиснути емалевий шар до металу, а у випадку опуклої – відірвати його. Чим менше радіус кривизни, тим більше ці сили. Тому найбільш міцно емалевий шар утримується на плоскій і особливо на ввігнутих поверхнях і значно гірше на опуклих, особливо з малими радіусами кривизни, де можуть спостерігатися відскоки емалі. Міцність

емалевого шару на плоскій поверхні перебуває у проміжку між двома названими випадками.

Коефіцієнт термічного розширення емалей за рахунок підбору необхідного хімічного складу може коливатися в широких межах, але він не має бути більшим, ніж у металу. Чим більше модуль пружності металу і його товщина, тим точніше має бути відповідність коефіцієнтів розширення емалі і металу.

Технологія емалювання

Фритовані емалі. Для готування емалей шихту із сировинних матеріалів перемішують у змішувачах і виплавляють у печах періодичної (тигельних, обертових барабанних) і безперервної (ванних) дії за температури 1 150–1 450 °С (емалі для алюмінію, а також ювелірні – за температури 900–1 300 °С). Тривалість плавки 1–4 години (до повного розплавлення всіх компонентів шихти). Розплавлену емаль, що виходить з печей, гранулюють, виливаючи у воду (мокра грануляція) або пропускаючи між охолоджуваними зсередини валками (суха грануляція). Потім мелють у кульових млинах емалеву фриту, одержують емалевий шлікер (водну суспензію емалі) або емалеву пудру. Після цього шлікер (або пудру) наносять на попередньо очищену і знежирену поверхню виробів.

Нефритовані емалі. Технологія готування нефритованих емалей виключає першу стадію – варіння шихти. Шлікер одержують тонким помелом нерозчинних у воді сировинних матеріалів. Шар шлікеру наносять зануренням, обливанням, пульверизацією або іншими способами. Після нанесення шар шлікеру висушують. Шар пудри наносять напилюванням за допомогою вібросит на нагріту до температури 600–800 °С поверхню виробів. Рідше емалювання (холодної поверхні виробів) здійснюють в електростатичному полі або електрофоретичним способом.

Перед покриттям ґрунтовими емаллями виробів зі сталі або чавуну їхню поверхню знежирюють, протравлюють у кислоті або піддають піскоструминній обробці. Шлікер наносять на вироби зануренням, електростатичним напилюванням, електрофорезом тощо. Покриті ґрундовою емаллю вироби сушать у конвеєрній сушарці за температури 100–180 °С, після чого на них наносять у два шари покривну емаль,

випалюючи кожний шар окремо. Емалеві покриття наносять одним або декількома шарами з наступним спіканням і оплавленням. Змочування поверхні виробу розплавленими компонентами покриття, а також електрохімічна корозія металу в іонному розплаві приводять до виникнення хімічних зв'язків між металом і покриттям, а після затвердіння – до утворення суцільного, міцно пов'язаного з металом шару емалевого покриття.

Температура випалу визначається так званою «плавкістю» емалей. Найбільш зручно характеризувати плавкість в'язкістю, необхідною для того, щоб емаль гладко розтікалася по металу. Ця в'язкість за температури випалу емалі на виробках становить 10^2 – 10^3 Па·с. Формують (випалюють) емалеве покриття (кожний шар окремо) у камерних, тунельних, конвеєрних та інших печах. З урахуванням плавкості оптимальна температура формування покриттів для сталі і чавуну: ґрунтових – 840–980 °С, покривних – 800–920 °С, легкоплавких ґрунтових – 780–820 °С, легкоплавких покривних – 720–800 °С; для алюмінію – 530–580 °С; для кольорових і дорогоцінних металів – 750–850 °С; жаростійких – 1 000–1 250 °С.

Тривалість формування (за зазначеної температури) 2–12 хв. Товщина шару покриттів 0,07–0,2 мм. На виробі, обробка яких за високих температур неприпустима, тонкі емалеві покриття (до 30–35 мкм) наносять дуговим або високочастотним плазменним напилюванням, завдяки чому поверхня виробів нагрівається до температури не більше ніж 100–200 °С. Іноді застосовують індукційний випал струмами високої частоти.

Склокристалічні покриття (крім тих, що кристалізуються під час формування) піддають після затвердіння кристалізаційній термообробці за температури 600–750 °С протягом 1–3 год. Загальна товщина затверділого емалевого покриття на тонкостінних сталевих виробках 0,2–0,6 мм, на архітектурних деталях і виробках з алюмінію 0,07–0,15 мм, на товстостінних виробках (хімічній апаратурі) 1–2 мм (2–3 шари ґрунтової і 3–7 шарів покривної емалі). Емалювання застосовують у декоративних цілях (художні і ювелірні виробі), у виробництві апаратури для хімічної і харчової промисловості, виробів побутового призначення (посуду, холодильників, пральних машин тощо), архітектурно-будівельних облицювальних деталей, дорожніх знаків тощо.

Економічне обґрунтування отримання хімічних речовин і матеріалів містить аналіз витрат, потенційного прибутку, ризиків та

конкурентоспроможності. Ключовими етапами є оцінка інвестицій, собівартості продукції, прогнозування ринкового попиту, розрахунок рентабельності та аналіз чутливості до змін умов виробництва та ринку.

6 ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ОДЕРЖАННЯ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

Економічне обґрунтування одержання хімічних речовин і матеріалів містить аналіз витрат, вигоди, прибутковості, а також оцінку ринкових умов і конкуренції. Це передбачає розрахунок капітальних і операційних витрат, аналіз прибутковості за допомогою показників, таких як рентабельність інвестицій, чистої теперішньої вартості та внутрішньої норми прибутковості, а також оцінку ризиків, пов'язаних із виробництвом та ринковими флуктуаціями.

Ключові аспекти економічного обґрунтування

Аналіз витрат:

- капітальні витрати містять витрати на будівництво заводу, придбання обладнання та технологій;
- операційні витрати пов'язані з сировиною, енергією, робочою силою, технічним обслуговуванням, логістикою та управлінням;
- оцінка прибутковості – прогнозування доходів, враховує обсяги продажів та ціни на продукцію.

Розрахунок ключових показників:

- чиста теперішня вартість визначає прибутковість проєкту, враховуючи часове значення грошей;
- внутрішня норма прибутковості показує відсоткову ставку;
- термін окупності – час, необхідний для повернення початкових інвестицій.

Аналіз ринку:

- дослідження попиту – оцінка ринкового попиту на хімічні речовини і матеріали, що плануються до виробництва;
- аналіз конкуренції – вивчення діяльності конкурентів, їхніх цін, частки ринку та стратегій;

– оцінка ризиків – визначення потенційних ризиків, таких як коливання цін на сировину, зміна законодавства, технологічні затримки та економічна нестабільність.

Вибір оптимальної технології:

– порівняння різних технологій за витратами, ефективністю, екологічністю та безпекою для вибору найбільш економічно вигідної.

Екологічні та соціальні аспекти: врахування витрат, пов'язаних із дотриманням екологічних норм, утилізацією відходів, а також потенційними соціальними та репутаційними ризиками.

*Розрахунок та проектування існуючого виробництва
або вдосконалення чи дослідження нового процесу виготовлення
певної хімічної продукції або матеріалу*

Техніко-економічний розрахунок має на меті визначення собівартості випуску одиниці продукції виробництвом і, таким чином, обґрунтування його економічної доцільності. Виконання такого розрахунку може мати різні цілі, а саме:

1) розрахунок собівартості та порівняння декількох схем проведення технологічного процесу для знайдення найбільш вигідного варіанту;

2) розрахунок собівартості удосконаленого процесу для визначення доцільності нововведень;

3) розрахунок собівартості нового або безальтернативного процесу, який дає можливість отримати унікальну продукцію.

Окрім розрахунку собівартості економічне обґрунтування передбачає проведення оцінки науково-технічного рівня науково-дослідної роботи. Така оцінка є необхідною для порівняння прогнозованої значущості наукових досліджень.

6.1 Розрахунок собівартості

Витрати, до яких належить вартість, класифікують відповідно до їх економічного змісту за такими елементами:

- матеріальними витратами;
- витратами на оплату праці;
- відрахуванням на соціальні заходи;
- амортизацією основних фондів і нематеріальних елементів;
- іншими витратами.

Розрахунок матеріальних витрат

До складу матеріальних витрат входять:

- вартість сировини й матеріалів;
- вартість купованих виробів і напівфабрикатів;
- вартість робіт і послуг виробничого характеру, які виконані сторонніми організаціями;
- вартість придбаної енергії всіх видів, яка витрачається на технологічні потреби організації;
- інші витрати.

Кількість необхідних матеріалів встановлюється з огляду на кількість дослідів, проведених протягом виконання експерименту, і необхідні витрати матеріалів (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Розрахунок витрат на матеріали

Назва матеріалу	Одиниці вимірювання	Необхідна кількість матеріалу, B_i	Ціна одиниці матеріалу, C_i , грн/од.	Сума, грн.
Разом, грн				

Розрахунок вартості матеріалів здійснюється за такою формулою:

$$B_m = B_i \cdot C_i \cdot 1,1, \quad (6.1)$$

де B_i – витрата i -го матеріалу на проведення експериментів;

C_i – ціна i -го матеріалу, грн/од.;

1,1 – коефіцієнт, що враховує транспортні витрати.

Після розрахунку калькуляцію наводять у вигляді таблиці (табл. 6.1).

Розрахунок енергетичних витрат

Хімічні виробництва належать до енергоємних. Основні витрати енергії пов'язані з процесами подрібнення сировини або з тими, що відбуваються за високих температур (сушіння, плавлення, прожарювання, спікання тощо). Для забезпечення енергетичних витрат використовуються електроенергія або енергія спалювання природних корисних копалин (газ, вугілля). Наведемо розрахунок енергетичних витрат на прикладі використання електроенергії.

Витрати на електроенергію розраховують за такою формулою:

$$V_e = P_{усті} \cdot n_i \cdot m_i \cdot k_n \cdot C_e, \quad (6.2)$$

де $P_{усті}$ – електрична потужність і-го устаткування, кВт;

n_i – кількість і-го встаткування, од.;

m_i – тривалість роботи і-го устаткування, год;

k_n – коефіцієнт споживання, який дорівнює 1;

C_e – вартість 1 кВт·год електроенергії, грн/(кВт·год).

Значення електричної потужності, часу роботи обладнання та витрат електроенергії наводять у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Значення потужності, часу роботи обладнання та вартості використаної електроенергії

Обладнання	Електрична потужність, кВт	Тривалість роботи, год	Використана електроенергія, кВт·год	Вартість використаної електроенергії, грн
Разом, грн				

Розрахунок витрат на воду

Витрати на воду для технічних цілей розраховуються за такою формулою:

$$V_v = V_i \cdot m_i \cdot C_v \quad (6.3)$$

де V_i – витрата води одиницею обладнання або на операцію, м³/год;

m_i – тривалість роботи обладнання, год;

C_v – вартість 1 м³ води, грн.

Значення електричної потужності, часу роботи обладнання та витрати електроенергії наводять у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Значення витрат води, тривалості роботи обладнання (операції) та вартості використаної води

Обладнання / операція	Витрати води, м ³	Тривалість використання, год	Об'єм використаної води, м ³	Вартість використаної води, грн
Разом, грн				

Розрахунок амортизації основних фондів і нематеріальних активів

Амортизаційні відрахування розраховуються за такою формулою:

$$A = (Ц_{об} \div 12) \cdot m_i \quad (6.4)$$

де $Ц_{об}$ – вартість обладнання, грн (табл. 6.4);

m_i – тривалість роботи обладнання, місяців (табл. 6.2).

У випадку технологічного обладнання тривалість його використання розраховують згідно з прийнятою схемою роботи виробництва (одно- або двозмінна, періодична, безперервна).

Для лабораторного обладнання розрахунок амортизації здійснюють вважаючи, що річна норма амортизації складає 20 % від його вартості.

Таблиця 6.4 – Вартість обладнання та амортизаційні відрахування

Обладнання	Вартість обладнання, грн	Тривалість роботи, міс.	Амортизація, грн
Разом, грн			

Розрахунок витрат на малоцінні та витратні матеріали

Витрати на малоцінні матеріали, лабораторний посуд, захисний одяг тощо обирають у розмірі 8 % від вартості обладнання (табл. 6.4).

Витрати на оплату праці і відрахування на соціальні заходи

Для розрахунку витрат на заробітну плату робітників виробництва, цеху, ділянки необхідно скласти таблицю (табл. 6.5). Заробітну платню вносять до таблиці повністю, без відрахувань на податки.

Таблиця 6.5 – Заробітна плата виконавців науково-дослідної роботи

Посада	Кількість робітників	Заробітна плата (оклад + премія / надбавки), грн	Час роботи, міс.	Коефіцієнт участі у роботі	Сума, грн
Разом, грн					

Преміальний фонд обирається у розмірі 20 % від окладу. Сума надбавок обирається відповідно до норм організації. Для науково-педагогічних та наукових працівників до окладу необхідно додати відповідні надбавки (за науковий ступінь, вчене звання, стаж роботи тощо).

Витрати на відрядження, контрагентські роботи і сторонні послуги, накладні витрати

Витрати на науково промислово-відрядження, які обирають у розмірі 12 % від фонду заробітної плати. Контрагентські роботи та послуги зі сторони, що становлять 10 % від фонду заробітної плати. Накладні витрати, включно з витратами на господарські потреби, освітлення тощо, що становить 10 % від фонду заробітної плати.

Кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис виробництва продукції дозволяє провести аналіз витрат та намітити шляхи скорочення витрат. Необхідно зазначити, що хімічні виробництва є безальтернативними та їхня економічна оцінка поступається соціальній, політичній, екологічній значущості.

Загальна сума витрат на роботу наведена у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

№	Статті витрат	Сума, грн
1	Заробітна плата	
2	Преміальний фонд	
3	Витрати на відрядження	
4	Витрати на матеріали	
5	Витрати на електроенергію	
6	Витрати на воду	
7	Амортизаційні відчислення	
8	Витрати на малоцінні та витратні матеріали	
9	Витрати на контрагентські та сторонні роботи	
10	Накладні витрати	
Разом, грн		

Загальні витрати на проведення роботи $B_{\text{ндр}}$ визначаються за такою формулою:

$$B_{\text{ндр}} = C_{\text{ндр}} \cdot 1,2, \quad (6.5)$$

де $C_{\text{ндр}}$ – загальна сума витрат на проведення роботи за всіма статтями;

1,2 – коефіцієнт, який враховує планові накопичення.

6.2 Розрахунок економічного ефекту

Економічний ефект науково-дослідної роботи $E_{\text{еф.}}$ визначають за такою формулою:

$$E_{\text{еф}} = C_1 \cdot O - (C_2 \cdot O + B_{\text{ндр}}), \quad (6.6)$$

де C_1 – собівартість продукції до впровадження, грн/(ум. од.);

ум. од. – умовна одиниця випуску продукції (кілограм, тон, м², штук тощо);

O – об'єм продукції, що випускається, (ум. од.) / рік;

C_2 – собівартість продукції після впровадження роботи, грн / (ум. од.);

$B_{\text{ндр}}$ – витрати на проведення роботи, грн.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Савцова О. В. Структура склокерамічних матеріалів : монографія / О. В. Савцова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко [та ін.] ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 152 с.
2. Суббота І. С. Хімічна технологія кераміки : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / І. С. Суббота, Л. М. Спасьонова, В. Ю. Тобілко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 178 с.
3. Теоретичні основи технології кераміки та скла : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» / І. С. Суббота, Л. М. Спасьонова. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 206 с.
4. Історія та розвиток керамічного виробництва : навч. посіб. / О. В. Савцова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко [та ін.] ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. – 182 с.
5. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів прикладах і задачах : навч. посіб. у 2 ч. Ч. 2 / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко [та ін.] ; [за заг. ред. М. І. Рищенко]. – Харків : НТУ «ХПІ», 2013. – 326 с.
6. Ящишин Й. М. Технологія скла : підручник у 3-х ч. Ч. 2 / Й. М. Ящишин. – Львів : Бескид Біт, 2004. – Технологія скляної маси. – 250 с.
7. Економічна теорія / [за заг. ред. В. А. Предборського]. – Київ : Кондор, 2003. – 492 с.
8. Ковальська Л. Л. Економіка підприємства : підручник / Л. Л. Ковальська, І. В. Кривов'язюк. – Київ : Видавничий дім «Кондор», 2020. – 700 с.
9. Бойчик І. М. Економіка підприємства : підручник / І. М. Бойчик. – Київ : Видавництво «Кондор», 2016. – 378 с.

Електронне навчальне видання

ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович,
БАБІЧ Олена Вікторівна

**ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ОДЕРЖАННЯ
ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм
навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *Б. О. Хільська*

Комп'ютерне верстання *О. В. Бабіч, І. В. Волосожарова*

План 2025, поз. 153Л

Підп. до друку 06.01.2026. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 9,5.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Чорноглазівська, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 8386 від 14.07.2025.