

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.3-13

Кичкайло Ольга Владимировна

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ ХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Минск, 2016

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель **Левицкий Иван Адамович**, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Бойко Андрей Андреевич**, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»

Сакович Андрей Андреевич, кандидат технических наук, проректор по учебной работе и международному научному и образовательному сотрудничеству, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «7» июня 2016 г. в 14⁰⁰ в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а. Тел. (8-017) 226-00-39).
e-mail: keramika@belstu.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «3» мая 2016 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук



А. Э. Левданский

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений керамической отрасли является повышение качества термостойких изделий хозяйственного назначения, спрос на которые является довольно устойчивым. Термостойкая керамическая посуда универсальна в использовании и может применяться для приготовления блюд на любых источниках нагрева, включая открытый огонь, разогрева в СВЧ-печи, а также эффектно смотрится при сервировке.

По сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, термостойкие керамические изделия являются конкурентоспособными ввиду их экологичности и чистоты производства. Керамическая посуда позволяет сохранить вкусовые и питательные свойства продуктов.

На сегодняшний день в Республике Беларусь производство такого класса изделий отсутствует. Потребность в них удовлетворяется исключительно за счет импорта преимущественно из стран Западной Европы и Китая. В этой связи разработка новых составов керамических материалов для изготовления широкого ассортимента термостойкой хозяйственной посуды является актуальной задачей керамического производства республики.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области разработки керамических материалов для термостойких изделий хозяйственного назначения.

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ и выполнялась в рамках НИР «Исследование физико-химических закономерностей и технологических особенностей получения термостойких керамических материалов для изделий хозяйственного назначения» (ГБ 25-044, № гос. регистрации 2005581, срок выполнения 2005 г.).

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка составов керамических литийалюмосиликатных материалов и технологии получения термостойких изделий хозяйственного назначения, выявление закономерностей структуро- и фазообразования во взаимосвязи с составом сырьевых композиций, физико-химическими характеристиками полученных материалов и температурными параметрами обжига, установление оптимального количества и вида добавок, исследование особенностей реологии разработанных керамических суспензий и проведение производственных испытаний.

Объект исследования – термостойкие керамические материалы на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для получения изделий хозяйственного назначения

методом шликерного литья. Предмет исследования – керамические массы на основе литийалюмосиликатной системы; физико-химические свойства, структура и фазовый состав синтезированных материалов; технологические параметры производства термостойких изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ и обобщение источников литературы, касающихся теоретических и технологических аспектов синтеза керамических термостойких литийалюмосиликатных материалов;

- определение областей составов керамических масс для исследования в соответствии с диаграммой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; обоснование и выбор системы сырьевых компонентов, как основы для получения термостойких керамических материалов; установление закономерностей изменения физико-химических свойств материалов во взаимосвязи с их шихтовым и химическим составом, а также температурными параметрами обжига для изготовления термостойких хозяйственных изделий методом шликерного литья;

- выявление общих закономерностей и особенностей формирования структуры и фазового состава термостойких керамических изделий в процессе их термообработки;

- исследование возможных способов интенсификации процесса спекания разработанных материалов путем модификации добавками;

- изучение реологических особенностей керамических шликеров, содержащих карбонат лития, подбор эффективного разжижителя с целью получения суспензий с требуемыми технологическими параметрами;

- разработка технологических параметров получения термостойких керамических изделий хозяйственного назначения на основе масс оптимальных составов;

- проведение производственных испытаний разработанных составов масс.

Научная новизна. Установлены закономерности процессов структуро- и фазообразования при синтезе керамических литийалюмосиликатных материалов, заключающиеся в формировании при соотношениях оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющих 1,2–2,4 и 1,6–2,0 с содержанием 7,5 %[×] и 10,0 % Li_2O соответственно, малорасширяющихся β -сподуменовых и β -эвкриптитовых твердых растворов в количествах, обеспечивающих близкие к нулю значения температурного коэффициента линейного расширения и высокую термостойкость изделиям, полученным методом шликерного литья.

Выявлена активизирующая роль апатитового концентрата в процессе спекания литийалюмосиликатных материалов, заключающаяся в снижении на 30–45 °С температуры образования высокореакционной жидкой фазы за счет легкоплавких эвтектик и формировании дополнительной кристаллической фа-

[×] – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

зы – псевдоволластонита игольчатого габитуса, армирующего структуру керамики, что в совокупности позволило получить термостойкие изделия с повышенной механической прочностью и химической устойчивостью.

Разработаны составы керамических масс и технологические параметры изготовления термостойких керамических изделий хозяйственного назначения по шликерной технологии с дополнительными операциями нанесения антипригарной композиции и ее термического закрепления, обеспечивающие комплекс необходимых эксплуатационных свойств и гигиеническую безопасность посуды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексных экспериментально-теоретических исследований по синтезу термостойких керамических материалов на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, позволившие разработать физико-химические основы регулируемого синтеза и направленного фазообразования при их термической обработке, выявить корреляционные связи «состав – температура обжига – структура – свойства» и определить оптимальную область составов, ограниченную, %: 7,5 Li_2O ; 32,5–42,5 Al_2O_3 ; 50,0–65,0 SiO_2 , как основу для получения термостойких хозяйственных изделий методом шликерного литья при использовании в качестве сырьевых компонентов огнеупорной глины, каолина, карбоната лития, кварцевого песка и технического глинозема.

2. Оптимальные соотношения оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющие 1,2–2,4 и 1,6–2,0 при содержании 7,5 % и 10,0 % Li_2O соответственно, обеспечивающие близкие к нулю значения температурного коэффициента линейного расширения разработанных материалов за счет образования малорасширяющихся кристаллических фаз – β -сподуменовых и β -эвкриптитовых твердых растворов, обуславливающих высокую термостойкость керамических изделий.

3. Научное обоснование и экспериментальное подтверждение целесообразности применения апатитового концентрата для интенсификации процесса спекания керамических материалов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, обеспечивающего на ранних стадиях обжига образование эвтектического маловязкого расплава с последующей кристаллизацией псевдоволластонита игольчатого габитуса, армирующего структуру материала, а также активизирующего впоследствии формирование β -сподуменового твердого раствора, что позволило получить влагонепроницаемые изделия с термостойкостью более 100 термоциклов (350–20) °С, ТКЛР минус $(0,03-0,04) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, водопоглощением 3,3–3,6 %, механической прочностью при сжатии 72–74 МПа.

4. Способ управления процессами структурообразования, реологическими и электроповерхностными свойствами водных полиминеральных систем, содержащих малорастворимый карбонат лития, путем введения разжижителя Complex M, позволяющий получить за счет сочетания электрокинетического и адсорбционно-сольватного факторов агрегативной устойчивости суспензии с тре-

буемыми технологическими параметрами (влажность 38–40 %, текучесть 8 с, коэффициент загустеваемости 1,23, ξ -потенциал 48 мВ).

5. Разработанные составы керамических масс и параметры технологического процесса производства керамических изделий хозяйственного назначения для тепловой обработки пищевых продуктов, позволившие обеспечить высокие показатели физико-химических свойств, соответствующую гигиеническую безопасность термостойкой посуды и возможность эксплуатации на любых источниках нагрева, включая открытый огонь.

Личный вклад соискателя ученой степени. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, анализе научной и патентной литературы, выборе областей составов, получении опытных образцов и изучении их свойств, структуры и фазового состава, обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследования, осуществлении производственных испытаний разработанных составов масс для термостойких керамических изделий, подготовке научных публикаций и заявок на изобретения. Научный руководитель осуществлял общее научное руководство, определял направление исследований, принимал участие в обсуждении результатов работы и подготовке научных публикаций.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Международных научно-технических конференциях «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности в производстве строительных материалов», г. Минск, 2003, 2012; «Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства», г. Витебск, 2003; «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», г. Могилев, 2009; VIII Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов «НИРС–2003», г. Минск, 2003; IV Международной межвузовской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов, г. Гомель, 2004; IX Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов «НИРС–2004», г. Гродно, 2004; Белорусско-польском научно-практическом семинаре, г. Ольштын, 2004; Республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», г. Могилев, 2005; II научно-технической конференции «Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах», г. Минск, 2007; I Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», г. Харьков, 2009; научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета, г. Минск, 2010; Международной научно-практи-

ческой конференции «Развитие, образования и культуры независимого Казахстана в условиях глобальных вызовов современности», г. Шымкент, 2013; Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», г. Томск, 2013; X Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2013; 2-й Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2013», г. Казань, 2013; Международных научно-технических конференциях молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», г. Могилев, 2013–2015; VI–VII Международных научно-инновационных молодежных конференциях «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2014, 2015; III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», г. Гомель, 2014; XVIII Международной научно-технической конференции «Технология-2015», г. Северодонецк, 2015; Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения», г. Стерлитамак, 2015.

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликованы 33 научные работы, в том числе 6 статей в научных журналах, 18 статей в материалах конференций, 6 тезисов докладов, получено 3 патента Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 3,59 авторских листов, общий объем публикаций – 4,06 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации – 215 страниц. Работа содержит 128 страниц машинописного текста, 59 рисунков, 30 таблиц, 6 приложений. Список литературных источников включает 223 наименования, из которых авторские – 33.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе проведен анализ критериальных факторов, определяющих термическую стойкость керамических изделий, выбрано направление и объект исследования. Для решения поставленных в работе задач выбраны керамические литийалюмосиликатные материалы, отличающиеся высокой термостойкостью, что обусловлено близким к нулю температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Детально проанализирована диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, условия формирования малорасширяющихся

кристаллических фаз. Приведена обобщенная информация о составах, свойствах, фазовом составе и структуре литийалюмосиликатных материалов, возможности повышения их химической и термической стойкости, а также механических характеристик путем модифицирования различными добавками.

Анализ информационных данных свидетельствует о возможности изготовления литийалюмосиликатной керамики известными способами керамической технологии, однако исследования проводились в основном для производства технической керамики и основываются на использовании методов полусухого, пластического и термопластического формования. Сведения об использовании шликерной технологии при получении литийалюмосиликатной керамики в литературе практически отсутствуют. Поэтому создание высокотермостойких материалов и разработка шликерной технологии изготовления хозяйственных изделий сложной конфигурации являются актуальными и обоснованными.

На основании материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования, решение которых направлено на ее достижение.

Во второй главе описаны способы изготовления образцов, методика проведения исследований, а также методы математической статистики, применяемые для обработки экспериментальных данных.

Изучение физико-химических свойств синтезированных материалов (линейная усадка, кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение, ТКЛР, механическая прочность при сжатии, термостойкость, коэффициент теплопроводности, химическая стойкость, водонепроницаемость) и реологических характеристик керамических шликеров осуществлялось по стандартным методикам.

Фазовый состав материалов определялся рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Изучение структуры осуществлялось с помощью сканирующего микроскопа JSM-5610 LV (Япония) и спектрофотометра Specord-IR-75 (Германия). Дифференциально-термический анализ проводился с помощью дериватографа OD-102 фирмы «МОМ» (Венгрия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

В третьей главе приведены результаты исследований керамических материалов, полученных методом шликерного литья, на основе литийалюмосиликатной системы в сечении вдоль линии, соединяющей составы кристаллических фаз эвкритита, сподумена и петалита, включающем, %: 2,5–12,5 Li_2O ; 12,5–47,5 Al_2O_3 ; 50,0–80,0 SiO_2 , что позволило расширить сведения о фазообразовании в указанной системе и конкретизировать область выделения малорасширяющихся кристаллических фаз при использовании в качестве сырьевых компонентов огнеупорной глины «Керамик-Веско», каолина просяновского, карбона-

та лития, песка кварцевого и технического глинозема. Обжиг образцов проводился при температурах $(1100-1250) \pm 10$ °С с выдержкой в течение 1 ч.

С использованием полиномиальных статистических моделей на основании экспериментальных данных получены уравнения регрессии и построены линии равных значений основных физико-химических свойств синтезированных керамических материалов во взаимосвязи с их химическим составом. Установлено, что содержание оксида лития является наиболее значимым фактором, определяющим фазообразование и, соответственно, характеристики материалов. Определено, что ход кривых для установленных зависимостей «состав–свойство» аналогичен у образцов, обожженных при температурах 1100 и 1200 °С.

На основе исследованных составов масс получены керамические материалы со следующим комплексом свойств при оптимальной температуре обжига 1200 °С: усадка – 2,5–6,2 %, водопоглощение – 9,7–25,9 %, кажущаяся плотность – 1480–2090 кг/м³, открытая пористость – 18–42 %, механическая прочность при сжатии – 36–65 МПа, ТКЛР – (минус 0,72– плюс 4,21)·10⁻⁶ К⁻¹.

Результаты исследования термического расширения синтезированных материалов во взаимосвязи с химическим составом масс и температурными режимами обжига позволили установить соотношения оксидов, при которых достигаются близкие к нулю значения ТКЛР. Наименьшими показателями ТКЛР – от минус 0,72·10⁻⁶ до плюс 0,41·10⁻⁶ К⁻¹ – характеризуются образцы, полученные при температуре обжига 1200 °С, содержащие 7,5 и 10,0 % Li₂O при соотношении SiO₂/Al₂O₃ в пределах 1,2–2,4 и 1,6–2,0 соответственно (рисунок 1).

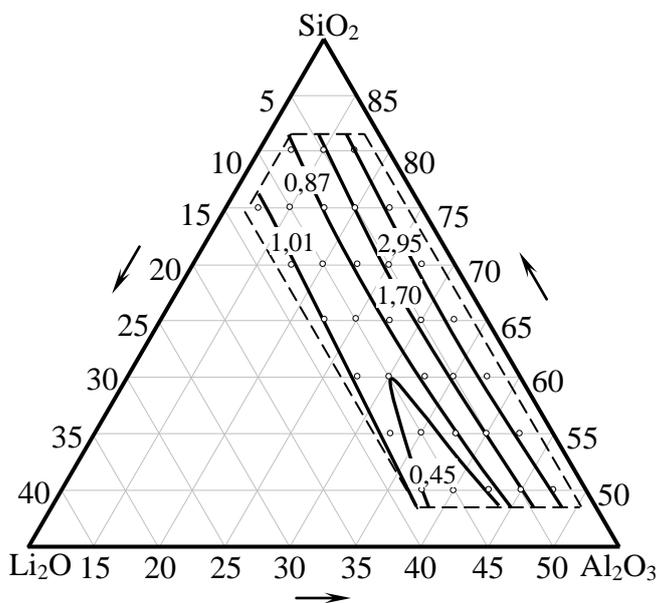


Рисунок 1. – Линии равных значений ТКЛР ($\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$) синтезированных керамических материалов ($T_{\text{обж.}} = 1200$ °С)

Это обусловлено максимальной кристаллизацией алюмосиликатов лития, имеющих малое тепловое расширение. Термостойкость образцов указанной области составов по ГОСТ 473.5-81 составляет более 100 термоциклов (350–20) °С.

При содержании Li₂O в количестве 12,5 % значения ТКЛР керамических образцов повышаются до $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре обжига 1200 °С, что связано с образованием стекловидной фазы. Максимальными показателями ТКЛР характеризуются образцы, включающие 2,5 % оксида лития, количество которого недостаточно для

формирования алюмосиликатов лития в значительных количествах, а избыток

оксидов кремния и алюминия идет на образование кристаллических фаз с более высоким термическим расширением.

Рентгенофазовым исследованием установлено, что кристаллическая составляющая синтезированных образцов представлена твердыми растворами β -сподуменового и β -эвкриптитового типа, а также муллитом и метасиликатом лития (рисунок 2). Оксид кремния присутствует в формах α -кварца и β -кristобалита, глинозем сохраняет исходную структуру α -корунда. При повышении температуры обжига образцов от 1100 до 1200 °С качественный состав керамики не претерпевает значительных изменений, однако меняется количественное содержание кристаллических фаз, что подтверждается изменением интенсивности соответствующих рентгеновских рефлексов.

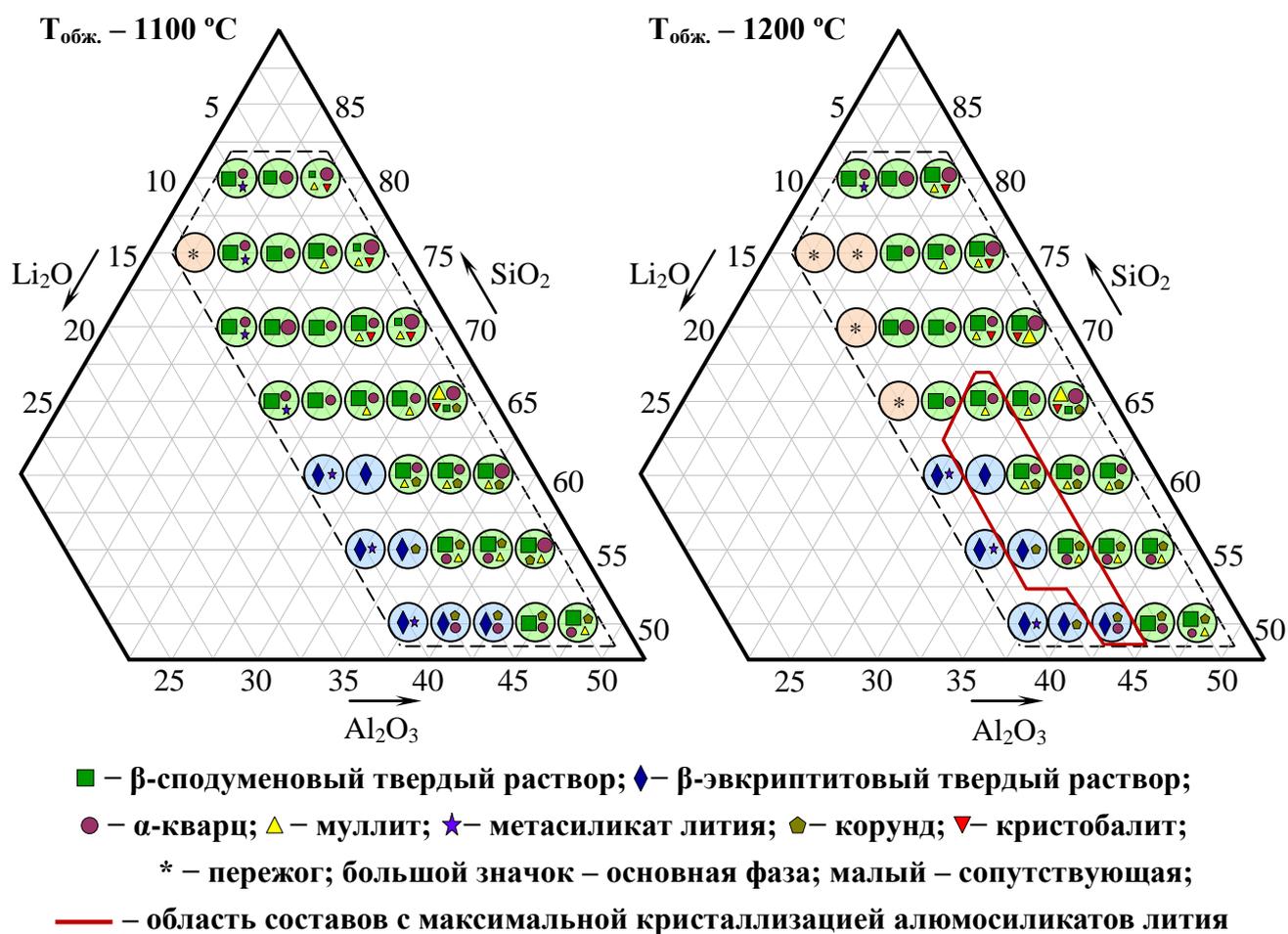


Рисунок 2. – Фазовый состав синтезированных керамических материалов

Установлено формирование твердых растворов β -эвкриптита в области с содержанием Li_2O 7,5 % и 10,0–12,5 % при соотношении оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1,2 и 1,3–2,2 соответственно. В остальной исследованной области кристаллизуются β -сподуменовые твердые растворы. Термообработка материалов при 1200 °С вызывает более активную кристаллизацию указанных литийалюмосиликатных фаз.

При содержании оксида лития 2,5 % основными кристаллическими фазами являются муллит и α -кварц. Уменьшение содержания SiO_2 от 80,0 до 50,0 %

вызывает снижение количества α -кварца. Причем, при содержании оксида кремния в количестве 65,0–80,0 % и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах 1,3–2,2, происходит образование β -кristобалита, отрицательно влияющего на термостойкость керамики.

Общей закономерностью в сечении исследуемой системы является образование муллита в образцах, содержащих 2,5–7,5 % Li_2O . Муллит является огнеупорной высокоплотной кристаллической фазой, обладает значительной механической прочностью и термической стойкостью, что делает благоприятным его присутствие в синтезируемых материалах. Наибольшее количество муллита отмечается в материалах, обожженных при 1200 °С, при содержании оксида лития 2,5 % и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$.

При содержании Al_2O_3 в количестве более 32,5 % в керамических образцах диагностируется корунд, способствующий повышению механической прочности, огнеупорности и химической устойчивости керамики. Его количество максимально в материалах, обожженных при 1100 °С, при содержании оксида лития 2,5–7,5 % и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1–2,0$.

Отмечено образование в качестве сопутствующей фазы метасиликата лития при 12,5 % Li_2O , количество которого снижается при уменьшении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 6,0 до 1,3. Формирование Li_2SiO_3 приводит к резкому сужению интервала спекания масс, что вызывает пережог образцов.

На основе данных рентгеновской дифракции произведен расчет параметров элементарной ячейки образующихся твердых растворов. Определено, что структурная формула формирующихся β -сподуменовых твердых растворов отвечает составу: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,0–5,4)\text{SiO}_2$; β -эвкриптитовые твердые растворы характеризуются низким содержанием SiO_2 . Снижение количества кремнезема в химическом составе масс приводит к образованию β -сподуменовых и β -эвкриптитовых твердых растворов с меньшим содержанием SiO_2 .

Исследование микроструктуры образцов позволило установить особенности процессов спекания и проследить за изменением морфологии кристаллических образований (рисунок 3).

Установлено, что при формировании β -сподуменовых твердых растворов из достаточно подвижного расплава, что характерно для материалов, обожженных при 1200 °С, с содержанием 7,5 % Li_2O при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,3$, кристаллы имеют форму тетрагональных дипирамид с размером граней до 8–10 мкм. Пористость образцов составляет 30–35 %, размер пор – до 110 мкм.

Кристаллы твердого раствора β -сподумена при содержании 7,5 % Li_2O и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющем 1,9, теряют кристаллографически отчетливые очертания и представлены в виде зерен без четкой огранки. Присутствуют включения волокнистого габитуса, характерные для муллита. Структура материалов разрыхляется, содержится значительное количество мелких пор.

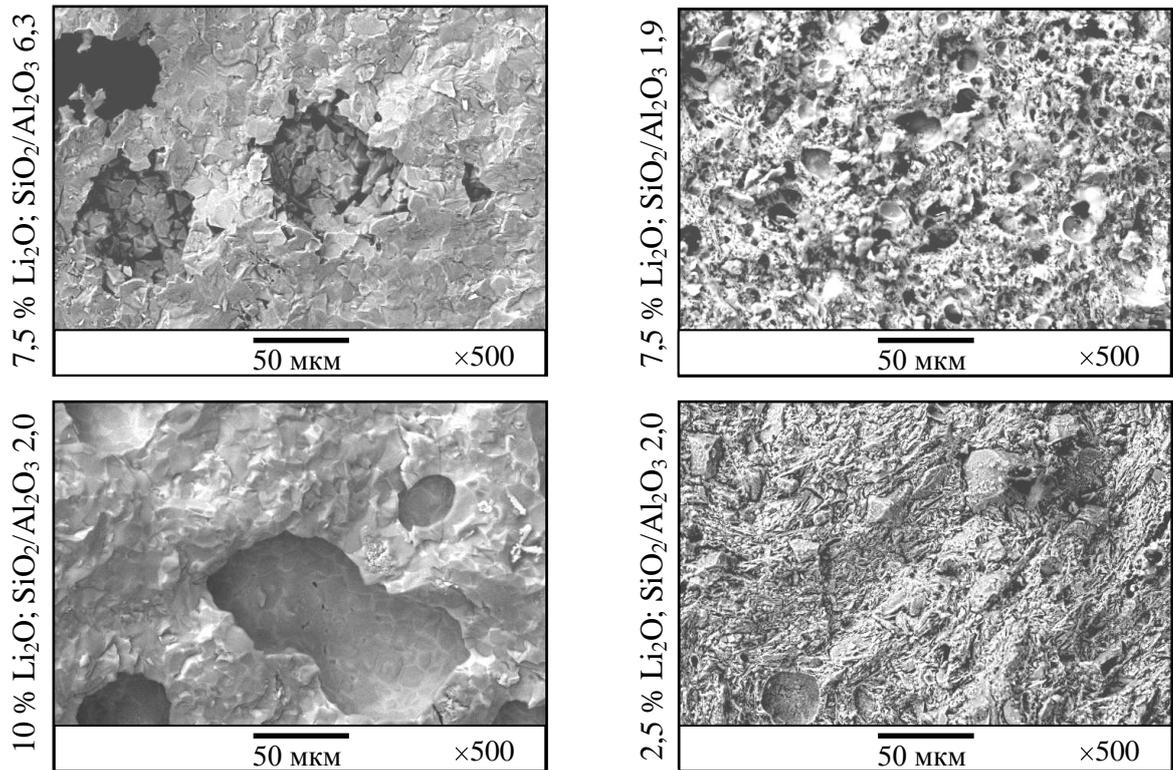


Рисунок 3. – Электронно-микроскопические изображения поверхности сколов образцов керамики (Тобж. – 1200 °С)

Микроструктура материалов при содержании 10,0 % Li_2O с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 2,0, основной кристаллической фазой которых является твердый раствор β -эвкриптита, представлена конгломератом кристаллов неправильной формы. Пористость составляет 30–40 %, размер пор – до 100 мкм.

Каркас структуры материалов, содержащих 2,5 % Li_2O при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2,0, состоит из волокнисто-игольчатых кристаллов муллита, наблюдаются единичные зерна кварца и кристобатита. Пористость материала незначительна, размер пор не превышает 25 мкм.

Установлено, что увеличение температуры обжига до 1250 °С материалов, синтезированных на основе составов с минимальными значениями ТКЛР, не позволяет существенно интенсифицировать спекание и обеспечить получение изделий с водопоглощением менее 5 %. Уплотнение образцов происходит за счет исчезновения мелких пор, однако остается значительное количество пустот размером до 30–60 мкм, пористость при этом составляет 20–25 %.

Повышение температуры термообработки образцов до 1250 °С способствует постепенному развитию процессов фазообразования. Количество твердых растворов β -сподумена, β -эвкриптита и муллита растет при одновременном снижении содержания корунда и α -кварца, что обусловлено более активным взаимодействием оксидов кремния и алюминия. Это приводит к изменению параметров элементарной ячейки формирующихся твердых растворов при увеличении ее объема, что связано с уменьшением количества SiO_2 в их структуре, и

сказывается на термическом расширении синтезированных материалов. Так, наблюдается резкое снижение показателей ТКЛР керамических материалов на основе β -эвкриптитовых твердых растворов до отрицательных значений – минус $(2,72-3,02) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что характерно для твердых растворов близких по составу к стехиометрическому β -эвкриптиту. В образцах, содержащих в качестве основной кристаллической фазы β -сподуменовые твердые растворы, напротив, отмечается некоторое повышение ТКЛР от $(0,26-0,42) \cdot 10^{-6}$ до $(0,53-0,69) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

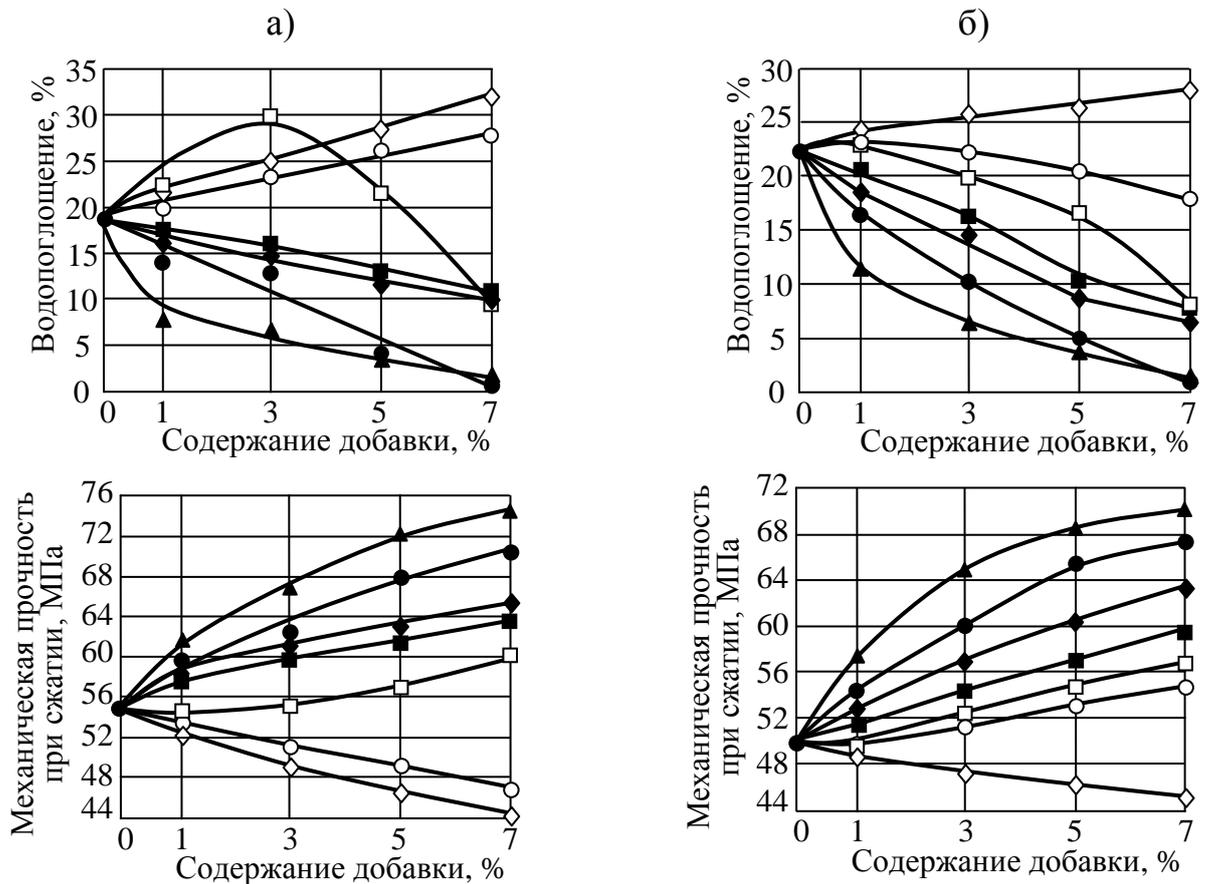
Проведенная оценка адекватности статистической модели «состав–свойство» показала, что уравнения регрессии адекватны выполненным исследованиям и с достаточной достоверностью описывают экспериментальные данные. Для значений основных физико-химических характеристик определены доверительные интервалы.

Сравнительный анализ качества синтезированных материалов с использованием обобщенной функции желательности Харрингтона позволил выбрать для дальнейшей модификации с целью активизации процессов спекания в качестве оптимальных составы масс 21 и 31, характеризующиеся при температуре обжига $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ следующими свойствами: усадка 4,3–5,5 %, водопоглощение 18,7–22,4 %, кажущаяся плотность 1524–1563 кг/м^3 , открытая пористость 29–35 %, ТКЛР $(0,26-0,39) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, механическая прочность при сжатии 50–55 МПа. Установленная область составов ограничивается содержанием оксидов, %: 7,5 Li_2O ; 32,5–42,5 Al_2O_3 ; 50,0–65,0 SiO_2 .

Предполагается на основе β -сподуменовой (состав 21) и β -эвкриптитовой (состав 31) матрицы при использовании добавок получить плотносспекшиеся керамические материалы с повышенными механическими характеристиками при сохранении близких к нулю значений ТКЛР.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния добавок мела волковысского, доломита месторождения «Руба», магнезита саткинского, датолитового концентрата, бората кальция, колеманита и апатитового концентрата месторождения «Олений Ручей», вводимых в количестве 1–7 %, на процесс спекания разработанных материалов составов 21 (серия 21) и 31 (серия 31) (рисунок 4).

Установлено, что добавки апатитового концентрата и колеманита в количестве 5 % наиболее активно снижают температуру образования жидкой фазы за счет легкоплавких эвтектик, о чем свидетельствует смещение температурного интервала на кривых ДСК, отвечающего указанному процессу, в более низкотемпературную область на $30-45 \text{ }^\circ\text{C}$. Одновременно они интенсифицируют процесс спекания, что позволяет при температуре обжига образцов $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ снизить водопоглощение до 3,3–4,0 %, повысить механическую прочность при сжатии до 65–74 МПа, показатели ТКЛР при этом составляют от минус $0,66 \cdot 10^{-6}$ до плюс $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При введении указанных добавок в количестве свыше 5 % в обожженных при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ образцах отмечаются признаки пережога.



Добавки: □ мел; ○ доломит; ◇ магнезит; ■ датолитовый концентрат;
◆ борат кальция; ● колеманит; ▲ апатитовый концентрат

Рисунок 4. – Зависимость физико-химических свойств образцов серии 21 (а) и 31 (б) от содержания добавки (Тобж. – 1200 °С)

Рентгенофазовое исследование материалов, модифицированных колеманитом и апатитовым концентратом, показало, что основная кристаллическая фаза, обеспечивающая высокую термостойкость образцам, представлена β -сподуменовыми (серия 21) или β -эвкриптитовыми (серия 31) твердыми растворами, количество которых увеличивается при повышении температуры обжига от 1100 до 1200 °С. В качестве сопутствующих фаз присутствуют α -кварц, муллит и корунд. Установлено, что при введении 5 % как колеманита, так и апатитового концентрата отмечается наличие псевдоволластонита – α - $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, количество которого максимально в апатитсодержащих образцах при температуре синтеза 1200 °С. Определено, что добавка 5 % апатитового концентрата наиболее активно ведет к снижению количества α -кварца и при температуре обжига образцов 1200 °С он не идентифицируется.

Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что добавка апатитового концентрата обеспечивает кристаллизацию образующегося эвтектического расплава при охлаждении. В структуре материала состава 21АК-5 (состав 21, модифицированный добавкой 5 % апатитового концентрата) при-

сутствуют хорошо развитые кристаллы псевдоволластонита игольчатого габитуса (рисунок 5). Подобная форма кристаллов свидетельствует о формировании значительного количества расплава при обжиге, что способствует свободному росту кристаллов идиоморфной формы. Влияние образующегося при этом кристаллического каркаса на структуру и свойства исследованных материалов ана-

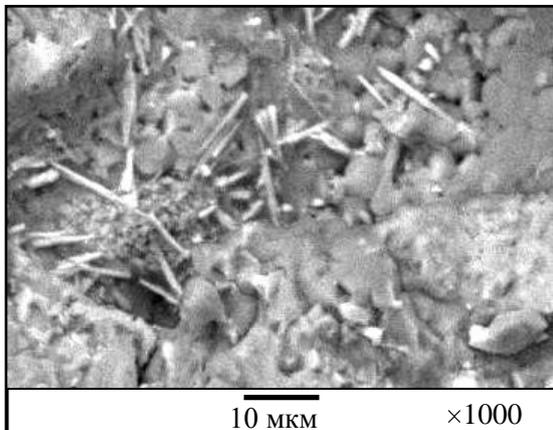


Рисунок 5. – Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов 21АК-5 ($T_{\text{обж.}} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

логично влиянию армирующих компонентов в композиционных материалах, повышающих их механическую прочность, а соответственно и термостойкость изделий. Расчетный состав β -сподуменового твердого раствора в материалах состава 21АК-5 отвечает формуле $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,8\text{SiO}_2$.

На основании проведенных комплексных исследований установлена эффективность применения апатитового концентрата в количестве 5 % как активизирующей процесс спекания добавки в составе 21 на основе β -сподуменовой матрицы, что позволило получить при температуре обжига

1200 $^{\circ}\text{C}$ влагонепроницаемые изделия с усадкой 6,0–6,3 %, водопоглощением 3,3–3,6 %, кажущейся плотностью 2000–2060 $\text{кг}/\text{м}^3$, коэффициентом теплопроводности 0,78–0,79 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, механической прочностью при сжатии 72–74 МПа, близким к нулю ТКЛР – минус $(0,03\text{--}0,04) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Термостойкость образцов составляет более 100 термоциклов (350–20) $^{\circ}\text{C}$; химическая стойкость – 99,6–99,8 % (к 10 %-ным растворам соды кальцинированной и моющего средства для посудомоечных машин «Finish», 9 %-ному раствору уксусной кислоты).

Испытаниями, проведенными ГУ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии», установлено, что разработанный состав соответствует требованиям санитарных правил и норм по миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами.

В пятой главе приведены разработанные технологические параметры получения термостойких изделий хозяйственного назначения методом шликерного литья и результаты производственных испытаний.

Показано, что, несмотря на разжижающее действие малорастворимого карбоната лития в керамическом шликере, без дополнительного использования электролитов не удастся получить суспензии с приемлемыми литьевыми параметрами. Это связано как с повышенным содержанием глинистых компонентов в массах, так и с превышением концентрации Li_2CO_3 сверх оптимальной, что вызывает, наряду с процессами, обуславливающими перевод связанной воды в свободную, процессы обратного характера.

Установлено, что как раздельное введение электролитов (кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия, углещелочной реагент), так и их комбинаций в шликер оптимального состава 21АК-5 неэффективно. При исследовании влияния электролитов различных типов – Terrablend (Франция), Complex M (Беларусь), Fluimis FL70, Fluicer PD96/F, Hydrocer LC (Италия) (рисунок б) – в качестве оптимального по комплексу свойств (текучесть 7–9 с, коэффициент загустеваемости 1,2–1,3, ξ -потенциал 48 мВ) и экономическим соображениям выбран разжижитель Complex M на основе полиакрилатов различного типа в количестве 0,3 % (сверх 100 %).

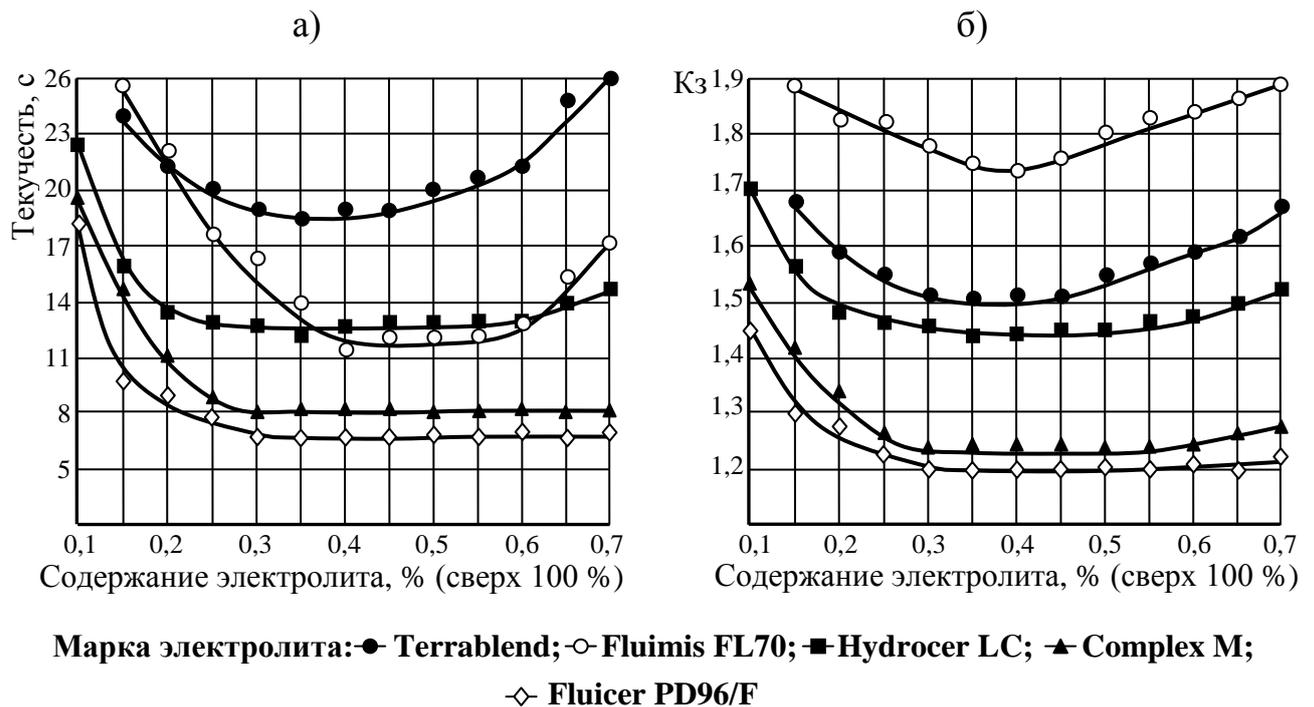


Рисунок 6. – Зависимость текучности (а) и коэффициента загустеваемости (б) шликера от марки и количества электролита

Эффективность применения электролита Complex M обусловлена созданием одновременно двух факторов устойчивости суспензии – электрокинетического и адсорбционно-сольватного. Электростатический фактор обеспечен значительным увеличением электрокинетического потенциала и, соответственно, повышением сил электростатического отталкивания, действующих между частицами. Образование структурно-механического барьера на поверхности твердой фазы происходит в результате снижения сил молекулярного притяжения между частицами за счет образования адсорбционно-сольватных слоев, ослабляющих связь между ними, препятствующих агрегированию и быстрому оседанию под действием гравитационных сил.

Разработана технология термостойких изделий хозяйственного назначения применительно к имеющемуся на ОАО «Белхудожкерамика» технологичес-

кому оборудованию, позволяющая получать посуду сложной формы методом шликерного литья. Для обеспечения гигиеничности и придания антипригарных свойств изделия предложено покрывать фторопластовыми композициями «Белофлон» (ТУ ВУ 101204623.006-2005).

Проведенные производственные испытания разработанной керамической массы оптимального состава 21АК-5 подтвердили целесообразность ее использования для изготовления термостойких изделий хозяйственного назначения с высоким комплексом физико-химических свойств (водопоглощение 3,3–3,6 %, механическая прочность при сжатии 72–74 МПа, термостойкость более 100 термоциклов (350–20) °С, ТКЛР минус $(0,03–0,04) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), себестоимость которых по сравнению с зарубежными аналогами ниже на 30–35 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Экспериментальные исследования, апробация результатов по получению керамических литийалюмосиликатных материалов для изготовления термостойких изделий хозяйственного назначения методом шликерного литья позволили сделать следующие выводы:

1. В результате комплексных исследований структурно-фазовых превращений при термической обработке керамических материалов на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в сечении вдоль линии, соединяющей составы кристаллических фаз эвкриптита, сподумена и петалита, включающем, %: 2,5–12,5 Li_2O ; 12,5–47,5 Al_2O_3 ; 50,0–80,0 SiO_2 , установлена взаимосвязь «состав – температура обжига – структура – свойства» и определена оптимальная область составов для получения методом шликерного литья термостойких хозяйственных изделий при использовании в качестве сырьевых компонентов огнеупорной глины, каолина, карбоната лития, кварцевого песка и технического глинозема. Определено, что содержание оксида лития является наиболее значимым фактором, определяющим фазообразование и соответственно характеристики синтезированных термостойких материалов. Установлено, что продуктами кристаллизации опытных образцов являются твердые растворы β -сподуменного и β -эвкриптитового типа, а также муллит и метасиликат лития. Присутствуют α -кварц, β -кристобалит и α -корунд. Формирование β -эвкриптитовых твердых растворов отмечается при содержании Li_2O 7,5 % и 10,0–12,5 % и соотношении оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1,2 и 1,3–2,2 соответственно. Остальная область исследованного сечения системы соответствует кристаллизации β -сподуменных твердых растворов [1, 2, 5, 7–9, 12–18, 28].

2. Определены оптимальные соотношения оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющие 1,2–2,4 и 1,6–2,0 при содержании 7,5 % и 10,0 % Li_2O соответственно, при которых образцы керамики при температуре обжига 1200 °С обладают близкими к нулю значениями ТКЛР – от минус $0,72 \cdot 10^{-6}$ до плюс $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Указанные составы отвечают области, характеризующейся наиболее интенсивной кристаллизацией литийалюмосиликатных кристаллических фаз – β -сподуменовых и β -эвкриптитовых твердых растворов, обуславливающих высокую термостойкость керамических изделий [1, 5, 10, 15, 24–26].

3. На основе данных рентгеновской дифракции произведен расчет параметров элементарной ячейки образующихся твердых растворов, позволивший установить соответствие структурной формуле $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,0\text{--}5,4)\text{SiO}_2$ β -сподуменовых твердых растворов. Показано, что β -эвкриптитовые твердые растворы характеризуются низким содержанием SiO_2 . Установлено, что при снижении содержания SiO_2 в химическом составе масс закономерно уменьшается его количество в структуре формирующихся твердых растворов [5, 14, 17, 18, 27].

4. При исследовании влияния добавок мела, доломита, магнезита, датолитового концентрата, бората кальция, колеманита и апатитового концентрата на процесс спекания литийалюмосиликатных материалов установлено положительное действие введения колеманита и апатитового концентрата. Указанные добавки в количестве 5 % способствуют снижению на 30–45 °С температуры образования жидкой фазы и активизируют процесс спекания, что позволяет при температуре обжига 1200 °С снизить водопоглощение разработанных материалов на 80–82 %, открытую пористость на 75–78 % и увеличить кажущуюся плотность на 26–31 %, механическую прочность при сжатии на 32–38 % [3, 4, 11, 19–21, 29].

5. Установлен и экспериментально подтвержден способ интенсификации процесса спекания керамических масс в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ путем модификации добавкой апатитового концентрата, способствующего образованию на ранних стадиях обжига эвтектического маловязкого расплава, обладающего высокой реакционной способностью, и обеспечивающего образование наряду с β -сподуменовыми твердыми растворами псевдоволластонита игольчатого габитуса, выполняющего армирующую роль, что в совокупности позволяет получить керамику со значительной плотностью и прочностью при обеспечении высокой термостойкости. При введении апатитового концентрата в количестве 5 % при температуре обжига 1200 °С получены влагонепроницаемые изделия с термостойкостью более 100 термоциклов (350–20) °С, ТКЛР минус $(0,03\text{--}0,04) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, водопоглощением 3,3–3,6 %, механической прочностью при сжатии 72–74 МПа [6, 19–21, 23, 29].

6. Разработан способ управления реологическими свойствами керамических шликеров, содержащих малорастворимый карбонат лития, позволивший за счет регулирования электрокинетического и адсорбционно-сольватного факто-

ров устойчивости путем введения комплексного разжижителя Complex M в количестве 0,3 % (сверх 100 %) получить суспензии с требуемыми технологическими характеристиками (влажность 38–40 %, текучесть 8 с, коэффициент загустеваемости 1,23, ξ -потенциал 48 мВ) [22, 23, 30].

7. Разработаны составы керамических масс и технология изготовления термостойких керамических изделий хозяйственного назначения для тепловой обработки пищевых продуктов по организационной технологической схеме «сырьевая композиция → приготовление шликера → литье полуфабрикатов → сушка → обжиг → покрытие антипригарной композицией и ее термическое закрепление», обеспечивающие высокие показатели физико-химических свойств, соответствующую гигиеническую безопасность термостойкой посуды и возможность эксплуатации на любых источниках нагрева, включая открытый огонь. Полученные результаты исследований подтверждены производственными испытаниями на ОАО «Белхудожкерамика» и УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства имени А. М. Кищенко».

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. На основании экспериментальных данных с использованием полиномиальных статистических моделей получены уравнения регрессии и построены линии равных значений основных физико-химических свойств синтезированных материалов от химического состава шихт для температур обжига образцов 1100 и 1200 °С. Полученные уравнения регрессии адекватны эксперименту; факторы, включенные в модель, позволяют с достаточной для практики точностью прогнозировать показатели свойств, решать рецептурно-технологические задачи, а также осуществлять проектирование составов керамических материалов с заданными свойствами и структурой [5].

2. Результаты проведенных производственных испытаний керамической массы оптимального состава 21АК-5 в условиях ОАО «Белхудожкерамика» и УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства имени А. М. Кищенко» свидетельствуют о возможности производства термостойких изделий хозяйственного назначения с высоким комплексом физико-химических свойств методом шликерного литья, ранее не применяемого при изготовлении литийалюмосиликатной керамики. Показано, что себестоимость разработанных материалов по сравнению с зарубежными аналогами литийалюмосиликатного состава снижена на 30–35 %.

3. Разработаны оптимальные технологические параметры и составы керамических материалов для изготовления термостойких изделий хозяйственного назначения, рецептуры которых защищены патентами Республики Беларусь [31–33].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных журналах

1. Кичкайло, О. В. Особенности структуры и свойств spodumеновой керамики, полученной методом шликерного литья / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 11. – С. 34–38.

2. Кичкайло, О. В. Литийсодержащая термостойкая керамика (обзор) / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 26–31.

Kichkailo, O. V. Lithium-bearing heat-resistant ceramics (A Review) / O. V. Kichkailo, I. A. Levitskii // Glass and Ceramics. – 2005. – Vol. 62, № 5–6. – P. 178–183.

3. Кичкайло, О. В. Влияние добавок колеманита на спекание, свойства и микроструктуру spodumеновой термостойкой керамики / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2011. – № 2. – С. 20–24.

Kichkailo, O. V. Effect of colemanite additions on sintering, properties, and microstructure of spodumene heatproof ceramic / O. V. Kichkailo, I. A. Levitskii // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol. 68, № 1–2. – P. 56–60.

4. Кичкайло, О. В. Влияние борсодержащих добавок на свойства литиевой термостойкой керамики / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 74–79.

5. Кичкайло, О. В. Получение термостойких керамических материалов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 11–12. – С. 50–60.

6. Кичкайло, О. В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 10. – С. 3–13.

Материалы конференций

7. Левицкий, И. А. Особенности технологии получения бытовых изделий высокой термостойкости / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности в производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 ноября 2003 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 70–73.

8. Левицкий, И. А. Керамические массы для бытовых изделий повышенной термостойкости / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло // Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства: материалы Междунар.

науч.-техн. конф., Витебск, ноябрь 2003 г.: в 2 ч. / Витеб. гос. технол. ун-т; редкол.: С. М. Литовский [и др.]. – Витебск, 2003. – Ч. 2. – С. 203–206.

9. Кичкайло, О. В. Особенности технологии получения бытовых изделий высокой термостойкости / О. В. Кичкайло // IV Международная межвузовская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов: материалы IV Междунар. межвуз. науч.-техн. конф. студ., маг. и асп., Гомель, 8–9 апреля 2004 г. / Гомельск. гос. техн. ун-т. – Гомель, 2004. – С. 120–123.

10. Кичкайло, О. В. Сподуменовая керамика для термостойких изделий хозяйственного назначения / О. В. Кичкайло // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Респ. науч.-техн. конф. студ., маг. и асп., Могилев, 27 января 2005 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2005. – С. 177.

11. Кичкайло, О. В. Исследование влияния минерализаторов на физико-химические свойства термостойких сподуменовых материалов / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах: материалы II науч.-техн. конф., Минск, 20–21 ноября 2007 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2007. – С. 515–518.

12. Кичкайло, О. В. Сподуменовая керамика, полученная при использовании сырья Республики Беларусь / О. В. Кичкайло // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: материалы I Междунар. конф. студ., асп. и молод. ученых, Харьков, 23–24 марта 2009 г. / Нац. техн. ун-т «Харьков. политехн. ин-т»; редкол.: Л. Л. Товажнянский [и др.]. – Харьков, 2009. – С. 15.

13. Кичкайло, О. В. Литийсодержащая керамика с использованием тугоплавких глин / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 16–17 апреля 2009 г.: в 3 ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2009. – Ч. 1. – С. 210.

14. Кичкайло, О. В. Получение термостойких керамических материалов для изделий хозяйственно-бытового назначения / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 ноября 2012 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. А. Левицкий [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 111–114.

15. Кичкайло, О. В. Термостойкая керамика на основе литийалюмосиликатной системы / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Развитие образования и культуры независимого Казахстана в условиях глобальных вызовов современ-

ности: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Шымкент, 25–26 октября 2013 г. / Южно-Казахстанский гос. ун-т им. М. Ауэзова; редкол.: Ж. У. Мырхалыков [и др.]. – Шымкент, 2013. – Т. 7. – С. 89–93.

16. Кичкайло, О. В. Термостойкие керамические изделия бытового назначения / О. В. Кичкайло // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молод. ученых, Могилев, 30–31 октября 2013 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2013. – 60 с.

17. Кичкайло, О. В. Термостойкая керамика для хозяйственных изделий / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Всероссийской с междунар. участием науч. конф., Томск, 21–23 ноября 2013 г.: в 2 т. / Изд. дом ТГУ; под ред. В. В. Козика, Г. М. Мокроусова. – Томск, 2013. – Т.1. – С. 159–160.

18. Кичкайло, О. В. Фазовый состав и свойства материалов на основе литийалюмосиликатной системы / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013 г. / Беларуская навука; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2014. – С. 208–213.

19. Кичкайло, О. В. Влияние модифицирующих добавок на спекание литиевой керамики / О. В. Кичкайло // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молод. ученых, Могилев, 16–17 октября 2014 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2014. – С. 67.

20. Кичкайло, О. В. Использование добавок при спекании литиевой керамики / О. В. Кичкайло // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VI Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф., Тамбов, 29–31 октября 2014 г. / Изд-во ИП Чеснокова А. В.; редкол.: В. М. Бузник [и др.]. – Тамбов, 2014. – С. 109–110.

21. Кичкайло, О. В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе литийалюмосиликатной системы / О. В. Кичкайло // Технологія-2015: матеріали XVIII міжнар. наук.-техн. конф., Северодонецьк, 17–18 квіт. 2015 р.: у 2 ч. / Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля; редкол.: М. А. Глікін, О. В. Суворін. – Северодонецьк, 2015. – Ч. I – С. 110–112.

22. Кичкайло, О. В. Разжижение керамического шликера для термостойкой керамики / О. В. Кичкайло // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молод. ученых, Могилев, 22–23 октября 2015 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во

образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2015. – С. 61.

23. Кичкайло, О. В. Влияние добавок апатитового концентрата на структуру и свойства термостойкой керамики / О. В. Кичкайло // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VII Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф., Тамбов, 28–30 октября 2015 г. / Изд-во ИП Чеснокова А. В.; редкол.: М. И. Алымов [и др.]. – Тамбов, 2015. – С. 108–110.

24. Кичкайло, О. В. Исследование реологических характеристик керамического шликера для термостойкой керамики / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: материалы Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Стерлитамак, 17–18 декабря 2015 г. / ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» филиал УГНТУ в г. Стерлитамаке; редкол.: Р. Р. Насыров [и др.]. – Уфа, 2015. – Т. 1. – С. 118.

Тезисы докладов

25. Кичкайло, О. В. Керамические массы с низкими значениями ТКЛР для бытовой керамики / О. В. Кичкайло // НИРС–2003: тез. докл. VIII Респ. науч.-техн. конф. студ. и асп., Минск, 9–10 декабря 2003 г.: в 8 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: Б. М. Хрусталева [и др.]. – Минск, 2003. – Ч. 3. – С. 195.

26. Кичкайло, О. В. Керамические массы для изготовления термостойких бытовых изделий / О. В. Кичкайло // НИРС–2004: тез. докл. IX Респ. науч. конф. студ. и асп. Респ. Беларусь, Гродно, 26–27 мая 2004 г.: в 8 ч. / Грод. гос. ун-т; редкол.: А. И. Жук [и др.]. – Гродно, 2004. – Ч. 2. – С. 83–85.

27. Левицкий, И. А. Керамические массы для изготовления термостойких изделий бытового назначения / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло // Белорусско-польский науч.-практ. семинар: тез. докл., Ольштын, 4–7 октября 2004 г. // Белорус. ин-т систем. ан-за и инф. обеспеч. науч.-техн. сферы. – Минск, 2004. – С. 62–63.

28. Кичкайло, О. В. Термостойкие керамические материалы для изделий хозяйственного назначения / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 октября 2013 г. / НАН Беларуси [и др.]; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 103–104.

29. Кичкайло, О. В. Термостойкая керамика для изделий хозяйственного назначения / О. В. Кичкайло // Грани науки 2013: тез. докл. 2-й Всерос. Интер-

нет-конф., Казань, май–июнь 2013 г. / Казанский (Приволжский) федер. ун-т; редкол.: А. В. Герасимов [и др.]. – Казань, 2013. – С. 838.

30. Кичкайло, О. В. Интенсификация спекания литиевой керамики с применением минерализаторов / О. В. Кичкайло // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. III Респ. науч.-техн. конф. молод. ученых, Гомель, 4–6 ноября 2014 г. / ИММС НАН Беларуси; сост.: В. В. Шевченко. – Гомель, 2014. – С. 39–41.

Патенты Республики Беларусь

31. Керамическая масса: пат. 8387 Респ. Беларусь: МПК7 С 04В 35/19 / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло; дата публ.: 30.08.2006.

32. Керамическая масса: пат. 11439 Респ. Беларусь: МПК (2006) С 04В 35/18 / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло; дата публ.: 30.12.2008.

33. Керамическая масса: пат. 14830 Респ. Беларусь: МПК (2006.01) С 04В 35/18 / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло; дата публ.: 30.10.2011.



РЭЗІЮМЭ

Кічкайла Вольга Уладзіміраўна

Керамічныя літыйалюмасілікатныя матэрыялы для тэрмаўстойлівых вырабаў гаспадарчага прызначэння

Ключавыя словы: тэрмаўстойлівыя вырабы гаспадарчага прызначэння, шлікернае ліццё, β -спадуменавыя і β -эўкрыптытавыя цвёрдыя растворы, тэрмаўстойлівасць, фазавы састаў, структура.

Мэта работы: распрацоўка саставаў керамічных літыйалюмасілікатных матэрыялаў і тэхналогіі атрымання тэрмаўстойлівых вырабаў гаспадарчага прызначэння, выяўленне заканамернасцей структура- і фазаўтварэння ва ўзаемасувязі з шыхтавым саставам сыравінных кампазіцый, фізіка-хімічнымі характарыстыкамі атрыманых матэрыялаў і тэмпературнымі параметрамі абпалу, вызначэнне аптымальнай колькасці і віду дабавак, даследаванне асаблівасцей рэалогіі распрацаваных керамічных суспензій і правядзенне прамысловых выпрабаванняў.

Метады даследавання: стандартныя метадыкі керамічнай вытворчасці, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, рэнтгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя.

Атрыманя вынікі і іх навізна. Пашыраны звесткі аб структура- і фазаўтварэнні керамічных матэрыялаў, сінтэзаваных на аснове сістэмы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ метадам шлікернага ліцця, і канкрэтызавана вобласць утварэння малапашыральных крышталічных фаз.

Усталяваны спосаб інтэнсіфікацыі працэсу спякання літыйалюмасілікатных матэрыялаў шляхам увядзення апатытавага канцэнтрату, які спрыяе зніжэнню тэмпературы ўтварэння вадкай фазы і крышталізацыі поруч з β -спадуменавымі цвёрдымі растворамі псеўдаваластаніту ігольчатага габітусу, які арміруе структуру, што дазваляе атрымаць тэрмаўстойлівую кераміку са значнай трываласцю і шчыльнасцю.

Вывучаны асаблівасці працэсу разрэджвання шлікераў аптымальнага саставу. Распрацавана тэхналогія тэрмаўстойлівых керамічных вырабаў гаспадарчага прызначэння, якая забяспечвае атрыманне посуду складанай формы.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: праведзены вытворчыя выпрабаванні распрацаванага саставу масы ва ўмовах ААТ «Белмастацкераміка» і УП «Камбінат дэкаратыўна-прыкладнога мастацтва імя А. М. Кішчанкі», якія паказалі магчымасць атрымання тэрмаўстойлівых вырабаў гаспадарчага прызначэння з высокімі фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі і адпаведнай гігіенічнай бяспекай для цеплавой апрацоўкі харчовых прадуктаў на любых крыніцах нагрэву, уключаючы адкрыты агонь.

Галіна выкарыстання: керамічная вытворчасць.

РЕЗЮМЕ

Кичкайло Ольга Владимировна

Керамические литийалюмосиликатные материалы для термостойких изделий хозяйственного назначения

Ключевые слова: термостойкие изделия хозяйственного назначения, шликерное литье, β -сподуменовые и β -эвкриптитовые твердые растворы, термостойкость, фазовый состав, структура.

Цель работы: разработка составов керамических литийалюмосиликатных материалов и технологии получения термостойких изделий хозяйственного назначения, выявление закономерностей структуро- и фазообразования во взаимосвязи с составом сырьевых композиций, физико-химическими характеристиками полученных материалов и температурными параметрами обжига, установление оптимального количества и вида добавок, исследование особенностей реологии разработанных керамических суспензий и проведение производственных испытаний.

Методы исследования: стандартные методики керамического производства, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Полученные результаты и их новизна. Расширены сведения о структуро- и фазообразовании керамических материалов, синтезированных на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методом шликерного литья, и конкретизирована область формирования малорасширяющихся кристаллических фаз.

Установлен способ интенсификации процесса спекания литийалюмосиликатных материалов путем введения апатитового концентрата, способствующего снижению температуры образования жидкой фазы и кристаллизации наряду с β -сподуменовыми твердыми растворами псевдоволластонита игольчатого габитуса, армирующего структуру, что позволяет получить термостойкую керамику со значительной прочностью и плотностью.

Изучены особенности процесса разжижения шликеров оптимального состава. Разработана технология термостойких керамических изделий хозяйственного назначения, обеспечивающая получение посуды сложной формы.

Рекомендации по использованию: проведены производственные испытания разработанного состава массы в условиях ОАО «Белхудожкерамика» и УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства имени А. М. Кищенко», показавшие возможность получения термостойких изделий хозяйственного назначения с высокими физико-химическими свойствами и соответствующей гигиенической безопасностью для тепловой обработки пищевых продуктов на любых источниках нагрева, включая открытый огонь.

Область применения: керамическое производство.

SUMMARY

Kichkailo Olga Vladimirovna

Lithium aluminosilicate ceramic materials for heat-resistant products for household purposes

Keywords: heat-resistant products for household purposes, slip casting, β -spodumene and β -eucryptite solid solutions, heat resistance, phase composition, structure.

The aim of study: development of compositions of lithium aluminosilicate ceramic materials and technology of production of the heat-resistant products for household purposes, identifying the patterns of structure and phase formation in relation to the composition of raw material, physico-chemical characteristics of the materials and the time-temperature firing parameters, determination of the optimal amount and type of additives, study of features of rheology characteristics of developed ceramic suspensions and carrying out industrial tests.

Research methods: standard methods of ceramic production, differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry.

The results obtained and their novelty. The data on the structure and phase formation of ceramic materials synthesized on the basis of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system by slip casting, and specified the selection low extensioned crystalline phases have been expanded.

The possibility of the intensification of the sintering process of the lithium aluminosilicate materials by the introduction of apatite concentrate, consists in crystallization along with β -spodumene solid solutions pseudowollastonite needle habit performing reinforcing the role and is conditional on receipt of ceramics with considerable density and durability while ensuring high thermal properties has been established and experimentally confirmed.

The features of the process of dilution water slurries of optimal composition have been study. The technology of heat-resistant ceramic products for household purposes, providing the production of products of complex profile has been developed.

Industrial application: industrial tests of developed mass composition at JSC «Belkhudozhkeramika» and UE «Combine arts and crafts named A. M. Kishchenko» which suggest the possibility of obtaining heat-resistant products with complex of high physical and chemical properties and appropriate hygienic safety for the heat treatment of foods on any heat source, including an open flame by casting slips in porous molds were carried out.

Field of application: ceramic production.

Научное издание

Кичкайло Ольга Владимировна

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ ХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Ответственный за выпуск О. В. Кичкайло

Подписано в печать 27.04.2016. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. 1,5 л. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 138.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.