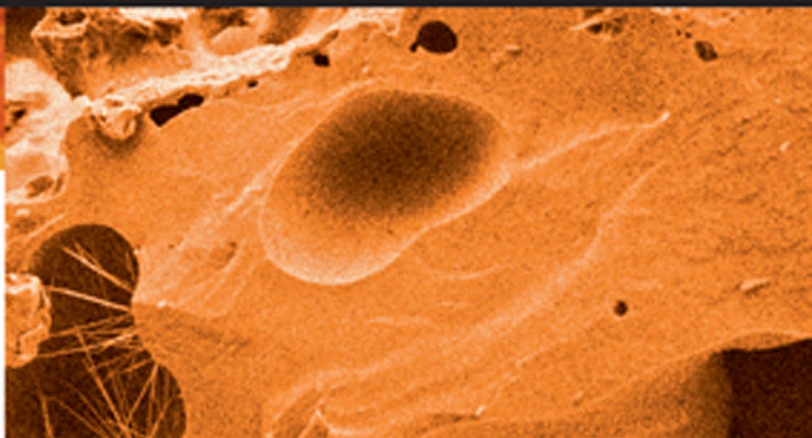




А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова

ОГНЕУПОРНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Физико-технический институт

А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова

ОГНЕУПОРНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



Минск
«Беларуская навука»
2013

УДК 666.3/7

Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 385 с. – ISBN 978-985-08-1640-5.

Изложены основные направления создания огнеупорных и тугоплавких керамических материалов для эксплуатации в теплотехнических установках металлургической, машиностроительной и других отраслей промышленности. Представлены закономерности формирования фазового состава структуры и свойств керамических материалов при использовании различных видов сырья и связующих. Изложены основные методы формования фасонных изделий. Систематизированы исследования по получению керамических материалов и защитных покрытий, мертелей методом самораспространяющегося и высокотемпературного синтеза.

Издание предназначено для инженеров, технических работников, специалистов в области материаловедения, металлургии и машиностроения, рекомендуется для студентов и аспирантов, полезно преподавателям технических вузов, конструкторам и научным работникам КБ и НИИ.

Табл. 76. Ил. 181. Библиогр.: 384 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор С. А. Астапчик,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор Ф. И. Пантелеенко

ISBN 978-985-08-1640-5

© Волочко А. Т., Подболотов К. Б.,
Дятлова Е. М., 2013

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2013

ВВЕДЕНИЕ

На данном этапе человеческого развития совершенно очевидным видятся пути создания новых материалов не за счет поиска нового минерального сырья, а за счет привлечения инновационных технологических подходов и интеллектуального ресурса, что позволяет получать материалы и изделия из них различного назначения с заданными характеристиками при использовании нетрадиционного техногенного сырья. Это становится особенно актуальным в создавшихся на текущий момент условиях истощения минеральных сырьевых ресурсов.

При разработке, модернизации, ремонте тепловых агрегатов различного назначения особое внимание уделяется созданию и применению тугоплавких и огнеупорных керамических материалов. Диапазон областей применения таких материалов очень широк – предприятия металлургической, машиностроительной, строительной, химической и других отраслей промышленности.

Интерес к созданию керамических материалов в условиях Республики Беларусь связан с решением задачи повышения эксплуатационных свойств и срока службы агрегатов, а также с решением проблемы энергопотребления, экономии материальных ресурсов и их импортозамещения.

Отраженные в книге вопросы, касающиеся создания новых тугоплавких и огнеупорных керамических материалов и использования нетрадиционных технологий их синтеза, напрямую связаны с возникающими проблемами и заинтересованностью потребителей в данном виде продукта.

Структура книги составлена таким образом, чтобы дать общие представления о сырьевых ресурсах, применяемых для производства керамики, и предъявляемых к ней требованиях, особенностях создания различной термостойкой, технической, теплоизоляционной керамики, ее свойствах в зависимости от назначения и области применения. Отдельной главой представлены методы определения свойств и структурно-фазовых характеристик керамических материалов и компонентов, что может быть полезно студентам, аспирантам и другим категориям работников научных учреждений и промышленных предприятий.

Наибольшее внимание в книге уделено использованию метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керамических материалов. Данный метод отличается от традиционного печного синте-

за низким энергопотреблением, малым временем протекания процесса, технологичностью и позволяет синтезировать не только прекурсоры для получения керамических изделий, но и конкретные изделия, наносить защитные термо-, шлакоустойчивые покрытия. Такие покрытия позволяют существенно, в несколько раз, повысить срок службы тепловых агрегатов. С использованием таких керамических смесей удастся произвести ремонтные работы, сохраняя футеровку печи.

Задача книги состояла в том, чтобы показать, как с использованием искусственно синтезированных продуктов, отходов металлургических и других производств получать конечный продукт, ничем не отличающийся, а в некоторых случаях превосходящий по экологической безопасности, эксплуатационным показателям известные материалы.

Авторы выражают благодарность за рекомендации и советы академику С. А. Астапчику, благодаря настойчивости которого возникла идея написания данной книги, сотрудникам лаборатории микрокристаллических и аморфных материалов ФТИ НАН Беларуси А. А. Жуковой и Ж. Е. Макаровой, сотрудникам кафедры технологии стекла и керамики БГТУ Р. Ю. Попову и В. А. Бирюку, а также сотрудникам УП «Институт НИИСМ» заведующему НИЛ бетонов и композиционных материалов И. А. Белову, заведующим секторами О. Г.-А. Бацевичус и О. А. Сергиевич за помощь в подготовке и оформлении рукописи.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Керамика является третьим, наиболее широко используемым промышленностью материалом после металлов и полимеров. Она является наиболее конкурентоспособным по сравнению с металлами классом материалов для использования при высоких температурах (табл. 1.1) [1].

Керамические изделия разделяют на грубую и тонкую керамику бытового и технического назначения. К грубой в основном относится архитектурно-строительная керамика (кирпич, изразцы, керамические облицовки оконных наличников, черепица и др.) и огнеупорная (плиты, кирпичи, капсулы, подставки для обжига изделий и др.). В производстве грубой строительной керамики широко используются повсеместно распространенные легкоплавкие и тугоплавкие глины различного состава и цвета. После обжига изделия имеют в изломе грубозернистую структуру (различимы зерна разного размера и состава) [2–4].

Производство изделий тонкой керамики отличается повышенными требованиями к качеству и однородности сырья, более сложными процессами приготовления и переработки масс, формования, особенностями обжига, тщательной отделкой поверхности изделий в зависимости от технологических требований. После обжига изделия имеют в изломе мелкозернистую однородную структуру. К тонкой керамике бытового назначения относят изделия из фарфора, полуфарфора, тонкокаменных масс, фаянса и майолики. Техническая керамика – материалы, искусственно синтезированные химическим путем и отличающиеся особыми специфическими свойствами. Для производства различных видов изделий из технической керамики используют преимущественно искусственные, химически чистые материалы (оксиды алюминия, магния, кальция, циркония, ванадия и др.; силикаты; бескислородные соединения, например карбид кремния и др.). Изделия технической керамики стали незаменимыми в современной радио- и электротехнике, электронике, химическом машиностроении и других отраслях техники и промышленности [5].

По степени спекаемости и физико-техническим свойствам различают пористые и спекшиеся изделия тонкой керамики. Пористые изделия пропускают жидкости и газы, водопоглощение их выше 5% по массе. Они непрозрачны. Для снижения водопроницаемости, улучшения внешнего вида изделия

покрывают глазурью (стекловидное покрытие). Спекшиеся изделия имеют водопоглощение не более 5%, не пропускают жидкости и газы, в изломе имеют мелкозернистую раковистую структуру.

В основу классификации технической керамики положен признак наличия в ней определенного химического вещества, кристаллическая фаза которого преобладает в этом виде керамики. Область применения керамики является дополнительным признаком, так как одна и та же по своему составу керамика может использоваться в различных областях техники. В самом общем виде техническую керамику можно подразделить на следующие классы [5, 6]:

- 1) керамика из огнеупорных оксидов;
- 2) на основе силикатов и алюмосиликатов;
- 3) на основе диоксида титана, титанатов, цирконатов и соединений с подобными свойствами;
- 4) на основе шпинелей;
- 5) на основе хромитов редкоземельных элементов;
- 6) на основе тугоплавких бескислородных соединений;
- 7) композиционные материалы.

В табл. 1.2 приведена классификация основных видов специальной и технической керамики.

Основными разработчиками и производителями технических керамических материалов являются США и Япония.

Создание, модернизация и ремонт тепловых агрегатов, применяемых в различных отраслях промышленности (металлургия, машиностроение, химическая, строительная и др.) во всех развитых странах, требует особого внимания к производству и применению керамических материалов. Кроме того, использование таких материалов, обладающих необходимыми свойствами, позволяет решить проблему экономии материальных и энергетических ресурсов.

Керамические огнеупорные материалы – это материалы и изделия преимущественно на основе минерального и синтезированного сырья (смеси тугоплавких оксидов, силикатов, карбидов, нитридов, боридов) с огнеупорностью 1580 °С и выше [3, 4].

Тугоплавкие керамические материалы – это материалы и изделия, температура плавления которых 1350 °С и выше.

При создании огнеупоров следует учитывать комплекс свойств:

- доступность сырья, себестоимость;
- эксплуатационные свойства;
- экологичность и технологичность (рис. 1.1).

В зависимости от огнеупорности керамические материалы классифицируются на огнеупорные (1580–1770 °С), высокоогнеупорные (1770–2000 °С), высшей огнеупорности (> 2000 °С) (рис. 1.2). По химико-минеральному составу огнеупоры делят на типы (кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, магнизиальные, известковые, хромистые, цирконистые, оксидные, углеродистые, карбидкремниевые и бескислородные), а типы – на

группы. При композиционном составе в наименовании огнеупоров на первое место ставится преобладающий компонент (например, периклазохромитовые и хромитопериклазовые).

Изменившаяся экономическая ситуация и появление более современных технологий требуют переоценки месторождений и запасов минерально-сырьевых ресурсов республики, более полного использования всех компонентов добываемых руд.

Состав огнеупоров может быть самым разным в зависимости от условий эксплуатации. Срок службы варьируется: от часов до нескольких десятков лет. К примеру, черная металлургия в США и Европе потребляет 10–11 кг огнеупоров на 1 т произведенной стали. В азиатских странах потребление выше и достигает 15 и даже более 20 кг.

В качестве основы огнеупорных керамических материалов могут служить простые и сложные оксиды Al_2O_3 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$, простые и сложные соединения в виде карбидов, нитридов и других соединений, которые получают с использованием как природного сырья, так и техногенного (табл. 1.3) [7–9].

По характеру термической обработки различают безобжиговые и обожженные огнеупорные материалы. К числу безобжиговых материалов можно отнести, например, материалы, полученные с использованием фосфатного связующего. Так при получении алюмосиликатных изделий (Al_2O_3 до 60 мас.%), отличающихся повышенными свойствами по термо- и шлакоустойчивости, температура термообработки составляет около 500 °С [10]. Для обожженных огнеупорных материалов температура обжига превышает 600 °С [2–5, 11, 12].

Важным элементом тепловых агрегатов являются теплоизоляционные материалы. В зависимости от условий эксплуатации тепловая изоляция необходима для:

Таблица 1.3. Тугоплавкие и огнеупорные соединения

| Оксидные соединения | $t_{пл}, ^\circ C$ | Карбиды | $t_{пл}, ^\circ C$ | Нитриды | $t_{пл}, ^\circ C$ |
|---|--------------------|--------------------------------|--------------------|--|--------------------|
| MgO | 2825 | C* | 3800 | HfN | 3382 |
| ZrO ₂ | 2700 | HfC | 3890 | TiN | 3205 |
| CaO | 2625 | TaC | 3880 | TaN | 3087 |
| CaO·MgO | 2450 | NbC | 3760 | NbN | 3000 |
| CaO·ZrO ₂ | 2345 | ZrC | 3530 | BN | 3000 |
| Cr ₂ O ₃ | 2330 | TiC | 3257 | ZrN | 2980 |
| MgO·Al ₂ O ₃ | 2135 | WC | 2870 | AlN | 2400 |
| CaO·SiO ₂ | 2130 | VC | 2830 | Si ₃ N ₄ | 1900 |
| Al ₂ O ₃ | 2050 | SiC | 2830 | — | — |
| 2MgO·SiO ₂ | 1890 | Al ₄ C ₃ | 2050 | — | — |
| 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | 1850 | Cr ₃ C ₂ | 1895 | — | — |
| TiO ₂ | 1870 | Fe ₃ C | 1650 | — | — |
| SiO ₂ | 1720 | B ₄ C | 2350 | — | — |
| Синтезируется из природного сырья, встречается в природном виде | | Имеются природные запасы сырья | | Синтезируются искусственно из техногенного сырья | |

уменьшения потерь тепла, аккумулируемого кладкой или набивной массой, что особенно актуально для периодически действующих печей, так как помимо экономии тепла снижается инерционная способность печей. Это позволяет сократить продолжительность их разогрева и охлаждения;

снижения температуры наружной поверхности для уменьшения потерь тепла в окружающую среду и улучшения санитарных условий работы обслуживающего персонала.

Кроме того, теплоизоляция помимо сокращения потерь тепла должна устранять термическое разрушение огнеупора, сохранять кладку или набивную массу и тем самым увеличивать срок их эксплуатации. При периодической работе тепловых агрегатов футеровка может разрушаться вследствие колебаний температур. Материалы для теплоизоляции в зависимости от структуры подразделяются на ячеистые, зернистые и волокнистые.

По пористости (объемной доле пор, %) различают: особо плотные огнеупорные материалы (пористость менее 3%), высокоплотные (3–10%), уплотненные (16–20%), материалы повышенной пористости (20–30%), легковесные (45–75%), огнеупоры с высокой (75–85%) пористостью и ультралегковесные (75–90%), к которым обычно относят волокнистые огнеупорные материалы [3, 11, 13, 14].

Огнеупорные волокна системы $Al_2O_3-SiO_2$ оптимально сочетают низкую массу, низкую аккумуляцию тепла (теплоемкость 1,02–1,11 Дж/(кг·К)), высокие теплоизоляционные свойства. Теплопроводность таких материалов определяется плотностью футеровки и температурой эксплуатации.

В последнее время широкое распространение получили волокнистые огнеупоры с температурой применения 1150–1300 °С. Отличительной особенностью волокнистых керамических материалов является то, что они, имея низкий коэффициент теплопроводности, характеризуются высокой термостойкостью к перепадам температур и устойчивостью к вибрациям. В некоторых случаях они могут заменить многослойную футеровку, состоящую из плотных материалов.

По мере расширения областей применения номенклатура волокнистых материалов постоянно увеличивается. В зависимости от используемого сырья волокнистые материалы бывают шамотными, диасовыми, глиноземными и др. [3, 14].

По данным мониторингового исследования, проведенного Объединенным институтом машиностроения НАН Беларуси, Физико-техническим институтом НАН Беларуси и 20 предприятиями Министерства промышленности Республики Беларусь, для модернизации и технического переоснащения печного оборудования требуется огнеупорных изделий и материалов: шамотных – 16435 т/год; диасовых – 2705 т/год; магнезиальных – 231,4 т/год; асбестовых – 267,61 т/год; муллитовых – 157,17 т/год; диатомитовых – 94,5 т/год; корундовых – 32,6 т/год.

На рис. 1.3 представлена диаграмма количественного распределения видов огнеупоров в зависимости от допустимой температуры их применения.

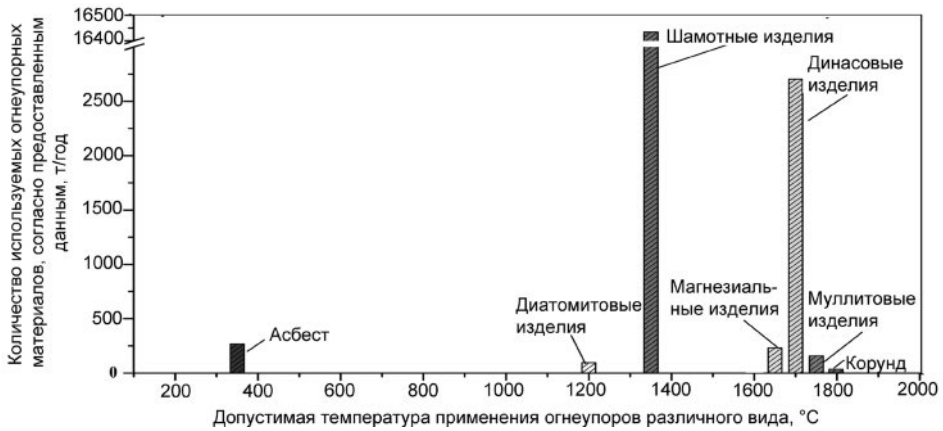


Рис. 1.3. Диаграмма количественного распределения видов применяемых огнеупорных материалов в зависимости от допустимой температуры их применения

Таким образом, всего для обследованных предприятий Минпрома количество требуемых огнеупорных материалов ≈ 20 тыс./год (14 ж.-д. составов в год по 20 вагонов).

По информации НИИСМ (НИИ строительных материалов) Минстройархитектуры Республики Беларусь ежегодная потребность отрасли в шамотном

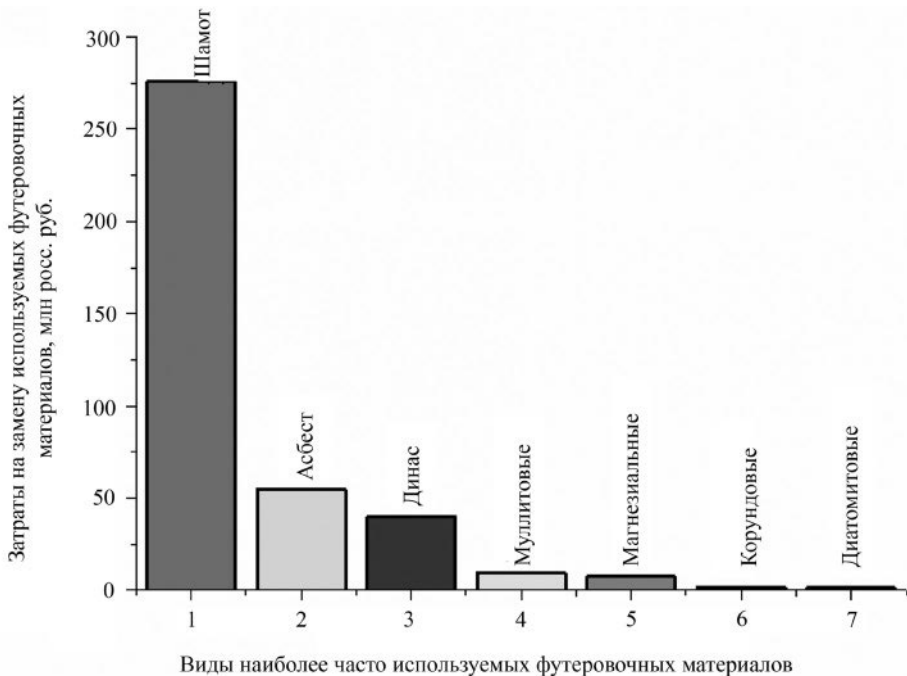


Рис. 1.4. Диаграмма распределения затрат на замену футеровочных материалов

огнеупоре составляет также около 20 тыс. т. В системе Минэнерго огнеупоры используют для котлов и технологических печей.

По данным предприятий Минпрома, ежегодные затраты на приобретение огнеупоров составляют около 415 млн росс. руб. или около 15–20 млн \$ США.

Распределение затрат по видам материалов видно из рис. 1.4.

Если к этим цифрам добавить оборудование цементных, стекольных и других производств, использующих печи, затраты могут возрасти в разы.

Для Беларуси, не располагающей сырьевыми запасами огнеупорных глин необходимого качества, технология рециклинга огнеупорных материалов решает ряд экологически значимых проблем защиты окружающей среды и сохранения земельного фонда. Огнеупорный лом используется в других странах как вторичное сырье для производства огнеупоров, а также для производства порошков и масс различного назначения, например бетонных смесей, набивных масс.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ

2.1. Глинистые породы

Традиционными сырьевыми материалами в керамической технологии являются глины, которые не только обеспечивают процессы формирования и формосохранения полуфабрикатов, но и его спекания.

Решающее влияние на технологические свойства глин, применяемых для керамических изделий, имеет их минералогический состав. Минералогический состав глин очень разнообразен, что объясняется различным содержанием глинистых минералов (каолинита, гидрослюды, монтмориллонита, смешанослойных образований) и различными их сочетаниями [15, 16].

Огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие глины по минералогическому составу разделяются на глины преимущественно каолинитовые с незначительной примесью гидрослюды, смешанослойных образований или монтмориллонита и глины каолинит-гидрослюдистые или гидрослюдисто-каолинитовые с небольшой примесью смешанослойных образований и монтмориллонита.

Глинистые минералы, слагающие основную массу породы, представляют собой относительно стабильные водные силикаты алюминия, железа и магния слоистой, слоисто-ленточной и смешанно-слоистой структур, отличающиеся от других силикатов высокой дисперсностью, гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену. В основе их кристаллического строения лежат два типа двумерных структурных элементов: тетраэдрическая кремнекислородная сетка и октаэдрическая сетка, в углах элементарного октаэдра которой находятся ионы кислорода и гидроксила, а в центре – алюминия, железа или магния. Совокупность таких сеток образует элементарный слой, который может состоять из двух (октаэдрической и тетраэдрической), трех (двух тетраэдрических и одной октаэдрической) и более сеток, соответственно обозначенных 1:1; 2:1 и т. д. (табл. 2.1; рис. 2.1) [17].

Как огнеупорные, так и тугоплавкие глины обычно в большей или меньшей степени запесочены. Содержание кварцевого песка может колебаться от 10–50% и выше. Кроме кварцевого песка глины могут содержать полевой шпат, кальцит, мусковит, карбонатные породы, оксиды и гидроксиды железа, а также пирит, сидерит, рутил и другие минералы.

Лучшими для производства керамических изделий являются глины каолинитового и каолинит-гидрослюдистого состава.

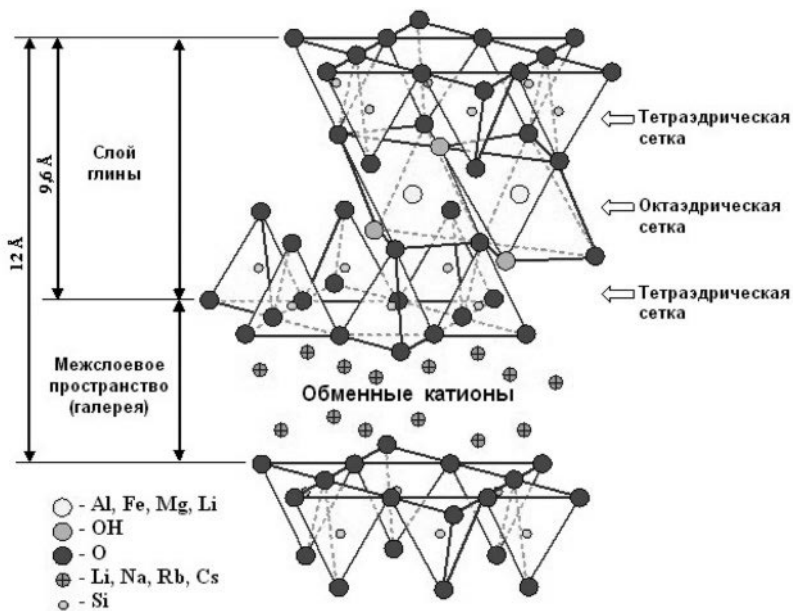


Рис. 2.1. Структура слоистого силиката (монтмориллонита)

К глинам принято относить тонкодисперсные горные породы с преобладающим пелитовым (до 1 мкм) размером частиц, сложенные преимущественно различными глинистыми минералами с подчиненным количеством обломков горных пород, кварца, полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, слюд и других минералов, а также органического вещества и аутигенных зерен карбонатного, сульфатного, фосфатного состава и др.

Большинство глин являются пластичными, т. е. способными образовывать с водой пластичное тесто, сохраняющее при высыхании приданную ему форму и становящееся камнеподобным после обжига. Однако существуют и неразмокающие, так называемые сухарные глины, или флинтклей, а также аргиллиты и глинистые сланцы, которые подобно глинам обладают тонкодисперсным строением, близким минеральным и химическим составом. Вместе с глинами они объединяются в глинистые породы. К последним принято относить также лёссы и суглинки. Промежуточными образованиями между глинами и карбонатными породами являются мергели, содержащие 50–70% карбонатной составляющей.

Керамические свойства глин обуславливаются их минералогическим составом и дисперсностью. Например, каолинит-гидрослюдистые глины умеренно- или среднепластичные. Содержание в глинах разбухающих, смешанослойных образований или монтмориллонита повышает пластичность, воздушную усадку, приводит к значительному влагосодержанию шликера, высокой чувствительности к сушке.

По размерам слагающих породу частиц преобладающей фракции 5–1, 1–0,2 и менее 0,2 мкм различают крупно-, средне- и тонкозернистые (коллоидные) глины.

Содержание главных химических компонентов глин варьирует в широких пределах: SiO_2 – 30–70%; Al_2O_3 – 10–40%; H_2O – 5–15%; подчиненными компонентами являются TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , H_2O , Na_2O , K_2O , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , S, C и др. Помимо химического состава (основного показателя при решении вопроса о пригодности глин в качестве цементного сырья) к числу важнейших свойств, определяющих промышленную ценность глин, относятся их пластичность, связующая способность, вспучиваемость, набухаемость, воздушная усадка, огневая усадка (при обжиге), огнеупорность, спекаемость, адсорбционная способность и гигроскопичность, способность к ионному обмену. Все эти свойства, определяемые по специально разработанным методикам, позволяют классифицировать глинистое сырье с учетом возможных областей его использования.

Согласно стандартной промышленной классификации, принятой для глин в нашей стране, они подразделяются следующим образом:

по химическому составу (содержание Al_2O_3 , %): высокоглиноземистые (более 45); высокоосновные (38–45), основные (28–38), полукислые (14–28), кислые (до 14);

по огнеупорности (t плавления, °C): огнеупорные (более 1580), тугоплавкие (1350–1580), легкоплавкие (до 1350);

по цвету черепка, полученного при обжиге: беложгущие, светложгущие и темножгущие [18].

Тонкодисперсные примеси кальциевых и магниевых соединений уменьшают огнеупорность глин, сокращают интервал спекания, а выше определенного предела повышают водопоглощение обожженного материала и склонность к вспучиванию.

Несмотря на широкое распространение глинистых пород, многие из них являются дефицитным сырьем. Исключительно редки палыгорскитовые (аттапульгитовые) и сепиолитовые глины, ограниченно развиты высококачественные каолины и щелочные бентониты. В начале 80-х годов XX в. общий мировой уровень добычи глинистого сырья составил около 600 млн т, причем на долю каолинов приходилось более 17 млн т, бентонитов – более 7, аттапульгитовых и сепиолитовых глин – около 2 млн т. Наибольшее количество этого сырья было добыто в США: свыше 50 млн т, включая 7 млн т каолина, 4,5 млн т аттапульгита и сепиолита [19].

Образования глинистых пород разнообразны. Среди них присутствуют как гипогенные (гидротермальные), так и гипергенные (осадочные, инфильтрационные, остаточные, обломочные и др.) продукты. Особое место занимают инфильтрационные и метаморфизованные глинистые осадки – аргиллиты и глинистые сланцы, в которых глинистые минералы большей частью превращены в слюды и хлориты.

Большая часть широко распространенных легкоплавких глин являются продуктом осаждения в морских и озерных условиях, а также делювиального и моренного происхождения. Bentonитовые глины в одних случаях представляют результат подводного разложения вулканических туфов, в других – переотложения продуктов выветривания мафических горных пород; отмечены случаи их образования путем отложения из гидротермальных растворов и метасоматическим замещением вулканических пеплов с участием подземных вод.

Выветривание главным образом силикатных пород (гранитов, гнейсов, кристаллических сланцев и др.) приводило к образованию каолинов, широко развитых среди продуктов древних линейных и площадных кор выветривания; при этом элювиальные залежи принято называть первичными, а переотложенные делювиальные и аллювиальные – вторичными. Каолин гидротермального генезиса содержит помимо каолинита диккит и накрит, ассоциируя с сульфидами цветных металлов и баритом.

В специфических условиях седиментации (озерно-болотных, дельтовых, лагунных, карстовых полостях) за счет размыва и переотложения каолиновых кор выветривания происходило накопление огнеупорных и тугоплавких глин. Их образование могло происходить также в процессе обезжелезивания бокситов с одновременным обогащением кремнеземом.

Среди глинистого сырья Республики Беларусь, используемого в производстве керамических изделий, преобладают преимущественно каолинито-гидрослюдистые, каолинито-монтмориллонитовые, а также глины, содержащие то или иное количество монтмориллонита и смешанослойных образований [20, 21].

Озерно-ледниковые отложения широко распространены в северной и северо-западных частях Республики Беларусь (Витебская и Гродненская обл.), реже в Брестской и Минской областях. К ним относятся крупные запасы месторождений высококачественного глинистого сырья («Лукомль», «Осетки», «Секеровщина», «Гайдуковка», «Грудиново» и др.). В центральной и восточной частях республики значительное распространение имеют лёссовидные породы различного происхождения [21, 22].

Супеси, суглинки, глины, встречающиеся в этих отложениях, невысокого качества и используются для производства аглопорита (Минская обл.) и в незначительной степени кирпича (Могилевская обл.).

На юге Беларуси в Гомельской и Брестской областях имеется значительное количество глинистых месторождений, связанных с палеоген-неогеновыми отложениями. Это месторождения «Токорня», «Городное», «Столинские хутора», «Хвощица» (Брестская обл.), а также «Городок», «Ельник», «Деревное» (Гомельская обл.). Перечисленные глины являются тугоплавкими, чувствительными к сушке, могут использоваться в производстве керамических облицовочных материалов.

Для глины «Городок» характерна высокая дисперсность, отсутствие грубых включений. Месторождение отчетливо разделяется на три слоя: верхний,

средний и нижний. Глины верхнего слоя тощие, среднепластичные (число пластичности 17,2–20), тугоплавкие (огнеупорность – около 1350 °С), интервал спекшегося состояния составляет 50–60 °С. По минералогическому составу они относятся к монтмориллонитовым с примесью каолинита и кварца. Количество последнего составляет около 30%. В качестве примесных минералов присутствуют в небольших количествах гётит, гидрогётит и полевой шпат.

Сырье среднего слоя, являющегося основным в месторождении, высокопластичное. Минералы представлены каолинитом и монтмориллонитом с преобладанием последнего. В качестве примесных минералов присутствуют кварц, гетит и полевой шпат. Глины среднего слоя чувствительны к сушке, огнеупорность их составляет ~ 1400 °С, интервал спекшегося состояния – 200–250 °С, число пластичности – 24–26,8. Частиц размером менее 0,001 мм в сырье обоих слоев содержится 40–43%.

В нижнем слое залегают очень плотные и вязкие пестроокрашенные глины, содержащие примесь грубых зерен кварца, количество которых составляет 36,9–40,5%. Нижний слой характеризуется полиминеральностью состава, основу глинистых минералов образует монтмориллонит. Глина данного слоя имеет огнеупорность 1450–1500 °С, интервал спекшегося состояния составляет 150–200 °С, коэффициент чувствительности к сушке по Носовой – 2,0–2,8, число пластичности – 20–22, наличие частиц размером менее 0,001 мм – 57% и более.

Глина «Городное» представляет собой породу от желтовато-серого, серого до черного цвета, от песчаных до жирных разновидностей, плотную до очень плотной, основными минералами которой являются каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, а также смешанослойные образования. В числе неглинистых минералов, согласно результатам петрографического анализа, присутствуют кварцит, полевой шпат, гётит и гидрослюда.

Содержание частиц размером менее 0,001 мм составляет 49,1–56,7%. Огнеупорность глин – 1410 °С, интервал спекшегося состояния – 150–200 °С. Глина относится к дисперсному сырью. Пластичность сырья составляет 21,5–23,2. Согласно ГОСТ 9169, глина месторождения «Городное» является тугоплавкой, среднепластичной, полуокислой, среднedisперсной, среднетемпературного спекания, среднеспекающейся и относится к группе каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистых глин.

Глина «Туровское» представляет собой темно-серую, плотную, вязкую породу, от жирной до слабозапесоченной. Минералогический состав глины представлен каолинитом, иллитом, кварцем. Кроме того, петрографическим анализом установлено присутствие примесей кальцита и полевого шпата.

Огнеупорность глин 1410–1500 °С, число пластичности 13–26,5, коэффициент чувствительности к сушке 0,95–0,97, они относятся к группе каолинито-гидрослюдистых глин и являются тугоплавкими, среднепластичными, полуокислыми, среднedisперсными, среднетемпературного спекания.

Весьма актуальна проблема повышения качественных показателей глин, поскольку это сырье применяется для большинства видов керамических из-

делий, и от его качества будут зависеть свойства конечного продукта. Особенно остро эта проблема стоит для низкосортных глин, отличающихся непостоянством химического состава и значительным количеством примесей.

В керамической технологии применяют способы воздействия на глинистые породы с целью улучшения их качества. Наиболее известен способ вылеживания, но он требует длительного времени для достижения ощутимого эффекта, а следовательно, дополнительных производственных площадей и увеличения технологического цикла производства изделий.

Использование дополнительной механической обработки глин на перерабатывающем оборудовании не приводит к желаемому результату, так как известно, что тиксотропное упрочнение и совершенствование глинистой мицеллы, переход одной формы связи воды с частицами глины в другую происходит в состоянии покоя. Диспергация глинистых и примесных частиц происходит при этом на макро-, а не на микроуровне, к которому можно отнести элементарные слои и глинистое ядро [15, 16].

Для такого уровня воздействия более эффективным являются химические методы с использованием различных химических препаратов. Однако следует отметить, что химическое воздействие, как правило, избирательно, т. е. оказывает влияние лишь на некоторые характеристики, например, обработка глины соляной кислотой повышает белизну обожженных изделий.

Другой вариант – биологическая обработка глин и глиносодержащих систем, что оказывает более разностороннее влияние на технологические свойства глин, а также обожженных изделий на их основе, так как живые микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности участвуют в структурообразовании глинистых дисперсных систем на микроуровне [24].

2.2. Кремнистые кристобалит-опаловые породы

К кремнистым кристобалит-опаловым горным породам относятся широко распространенные диатомиты, трепелы и опоки, а также более редкие спонголиты, радиоляриты и силико-флагеллиты. Эти породы осадочного биохимического происхождения представляют собой в различной степени уплотненные кремнистые остатки диатомей, радиолярий и игл губок, сложенных опалом и халцедоном. Содержание в них кремнезема составляет 60–98%; остальное приходится на глинистые минералы [19–22, 24, 25].

В диатомитах – легких, пористых, слабо сцементированных светлых почти белых породах – наблюдаются неразложившиеся кремнистые органические остатки и очень небольшое количество примесей в виде глинистых минералов, кварца и глауконита. В светлоокрашенных трепелах эти остатки несут следы химического разложения, уступая место продуктам их преобразования – слабо сцементированным тельцам округлой формы; в них уже больше примесных, в основном аутигенных минералов (гидроксиды железа, глинистые минералы и др.). В отличие от диатомитов и трепелов опоки являются

темно-серыми плотными породами, хотя и обладающими довольно высокой пористостью; в массе опалового микросферолитового материала органические остатки практически не устанавливаются; значительно больше глинистых и других аутигенных минералов.

Таблица 2.2. Физические свойства главнейших кристобалит-опаловых пород

| Показатель | Диатомиты | Трепелы | Опоки |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Объемная масса, г/см ³ | 0,25–0,7 | 0,7–1,2 | 1,1–1,6 |
| Плотность, г/см ³ | 1,03–2,20 | 2,20–2,50 | 2,30–2,35 |
| Общая пористость, % | 65–92 | 60–64 | 25–55 |
| Эффективный размер пор, нм | 100 | – | 3–5 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 20–50 | – | 110 |
| Прочность, МПа | 0,5–3 | – | 20–30 |
| Огнеупорность, °С | 1150–1600 | 1150–1600 | – |

Промышленное значение этих пород обусловлено их высокой гидравлической активностью (измеряется количеством извести СаО, поглощенной из раствора 1 г породы), малой объемной массой, высокой пористостью, фильтрационными, сорбционными каталитическими, звуко- и теплоизоляционными, абразивными и другими (табл. 2.2) свойствами [17]. Подавляющая часть используется при производстве цемента в качестве гидравлических активных добавок: в отличие от других кремнистых (кварцевых, кварц-халцедоновых и халцедоновых) пород кристобалит-опаловые содержат активный кремнезем, связывающий в бетоне избыточную свободную известь. Остальная часть используется главным образом в строительстве для производства теплоизоляционных изделий, а также легкого искусственного заполнителя бетона – термолита, имеющего объемную массу 25–900 кг/м³ и получаемого при термической обработке диатомитов и трепелов. Небольшое количество этих пород идет на производство фильтров, абразивов, носителей катализаторов, используется для очистки масел и нефтепродуктов, в качестве наполнителей бумаги, пластмасс и т. п.

В США и других промышленно развитых странах структура потребления этих пород иная. Они большей частью используются для фильтрования, очистки и сепарации различных жидкостей, а также в качестве всевозможных наполнителей.

При оценке качества диатомитов, трепелов и опок как цементного сырья определяют их химический состав и гидравлическую активность. Массовая доля SiO₂ в породе должна быть более 80%, СаО – менее 2%, Al₂O₃ – до 8%. Гидравлическая активность, как количество поглощенной СаО за 30 сут, должна быть не ниже 150 мг/г.

Помимо диатомитов, трепелов и опок в качестве активных добавок в цемент могут использоваться вулканические породы опал-кристобалитового ряда: пуццоланы – слабо цементированные вулканические пески и пепел

и трассы – те же, но уже уплотненные образования. Они также содержат в своем составе активный кремнезем; их гидравлическая активность при тех же условиях должна превышать 50 мг/г. В цементной промышленности США именно пуццоланы и трассы используются в качестве активных добавок к портланд-цементному клинкеру.

Главным геолого-промышленным типом месторождений диатомитов, трепелов и опок в РФ являются выдержанные по простиранию пластовые залежи широкого площадного распространения мощностью в метры – десятки метров среди терригенных и терригенно-карбонатных образований мезо-кайнозойского возраста. Такие месторождения, в частности, развиты среди палеоценовых образований Поволжья («Инзенское», «Алексеевское», «Атемарское», «Вольское»), Центральных областей («Зикеевское» и др.), а также среди эоценовых толщ Зауралья («Камышловское», «Ирбитское» и др.) [17, 19].

В Беларуси силициты распространены на крайнем востоке страны – в Могилевской области. Мощность отложений – 10–20 м. Залегают они на глубине 0,2–19,0 м под четвертичными озерно-аллювиальными и моренными отложениями. Представлены глинистокарбонатными, глинисто-кремнеземисто-карбонатными, кремнеземисто-карбонатными, кремнеземистыми породами [21].

Полезное ископаемое продуктивной толщи – трепелы от чистых до мергелистых и опоки. Всего в регионе известно 5 месторождений силицитов.

Месторождение «Стальное» расположено в Хотимском районе Могилевской области на восточной окраине д. Васильевки. Известно с 1931 г. Продуктивная толща залегает на глубинах 0,8–14,7 м. Полезное ископаемое – трепел известковистый, светло-серого, серого, темно-серого цветов. Состав: цеолиты – 5–30%, аморфный кремнезем – 15–46%, карбонат кальция – 20–25%, глинистые и терригенные частицы – 10–15%.

Месторождение «Дружба» расположено в Костюковичском районе Могилевской области в 1,6 км на восток-северо-восток от одноименной деревни. Известковый трепел залегает под мергелями и мелом. Состав: цеолиты – 4–30%, аморфный кремнезем – 15–36%, карбонат кальция – 30–65%, глинистые и терригенные минералы – 10–25%.

Месторождение «Совна» расположено в Климовичском районе Могилевской области в 1,2 км юго-западнее д. Совна. Полезное ископаемое представлено мергельно-трепельными породами и трепелами. Размеры линзы – 900×200 м, мощность – 5,8–9,5 м, средняя – 8,76 м. Содержание карбоната кальция в трепелах – 1,96–5,14%, в трепельных мергелях – 22,01–47,01%, нерастворимого остатка – соответственно 83,58–86,61% и 42,43–65,79%. Содержание цеолитов не определялось.

Месторождение «Мурашкино» (Красовка) расположено в Климовичском районе Могилевской области в 0,5 км к югу от д. Красовка. Среднее содержание кремнезема – 63,26%, оксида кальция – 9,62%. Прогнозные ресурсы – 50 тыс. м³. Месторождение не эксплуатировалось.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| Введение | 3 |
| Глава 1. Общая характеристика керамических материалов | 5 |
| Глава 2. Сырьевые материалы для производства керамики | 15 |
| 2.1. Глинистые породы | 15 |
| 2.2. Кремнистые кристобалит-опаловые породы | 21 |
| 2.3. Сульфатные породы | 24 |
| 2.4. Карбонатные породы | 26 |
| 2.5. Строительные пески и гравийно-песчаные породы | 28 |
| 2.6. Пески кварцевые, стекольные и формовочные | 29 |
| 2.7. Волластонитовое сырье | 30 |
| Глава 3. Методы определения свойств и структурно-фазовых характеристик керамических материалов и компонентов | 31 |
| 3.1. Определение влажности сырьевых материалов | 31 |
| 3.2. Определение дисперсного состава сырьевых материалов | 32 |
| 3.2.1. Ситовой анализ | 32 |
| 3.2.2. Седиментационный анализ | 36 |
| 3.3. Определение спекаемости глин и керамических масс | 37 |
| 3.4. Определение огнеупорности сырья и керамических материалов | 39 |
| 3.5. Определение гранулометрического состава и удельной поверхности порошков и порошкообразных масс | 43 |
| 3.6. Определение основных технологических характеристик порошкообразных керамических масс | 44 |
| 3.7. Определение структурно-механических (упруговязкопластических) характеристик керамических пластических масс | 50 |
| 3.8. Определение плотности, пористости и водопоглощения | 52 |
| 3.9. Определение механической прочности керамических материалов | |
| 3.10. Определение адгезионной прочности керамических покрытий, наносимых на штучные огнеупоры | 62 |
| 3.11. Определение температурного коэффициента линейного расширения | 63 |
| 3.12. Определение теплопроводности и температуропроводности | 69 |
| 3.13. Определение термостойкости | 72 |
| 3.14. Определение температуры деформации под нагрузкой | 77 |
| 3.15. Определение химической стойкости | 78 |
| 3.16. Определение удельного объемного электрического сопротивления | 79 |
| 3.17. Методы исследования фазовых превращений и структуры керамических материалов | 82 |
| 3.17.1. Дифференциально-термический анализ | 82 |
| 3.17.2. Рентгенофазовый анализ | 89 |
| 3.17.3. Термодинамическое моделирование процессов при получении керамических материалов | 97 |

| | |
|--|-----|
| Глава 4. Термостойкая керамика | 100 |
| 4.1. Тепловое расширение керамических материалов | 100 |
| 4.2. Термостойкость, критерии оценки термостойкости материала | 101 |
| 4.3. Термостойкая керамика на основе малорасширяющихся фаз | 104 |
| 4.3.1. Кордиеритовая керамика | 105 |
| 4.3.2. Литийсодержащая керамика | 115 |
| 4.3.3. Керамика на основе титаната алюминия | 117 |
| 4.3.4. Керамика на основе фосфатов алюминия | 122 |
| 4.3.5. Керамика на основе композиционных материалов | 136 |
| Глава 5. Теплоизоляционная и техническая керамика | 140 |
| 5.1. Теплоизоляционные керамические материалы | 140 |
| 5.2. Керамика на основе волластонита | 155 |
| 5.3. Керамика на основе доломита | 172 |
| 5.4. Керамика, полученная с использованием шлака плавки алюминия | 184 |
| 5.4.1. Состав и физико-химические свойства алюминиевого шлака | 184 |
| 5.4.2. Механическое диспергирование шлака | 188 |
| 5.4.3. Использование алюминиевого шлака в качестве активной добавки при получении алюмосиликатных огнеупоров | 189 |
| 5.4.4. Получение алюмосиликатных огнеупоров с добавками шлака методом прессования | 194 |
| 5.4.5. Исследование влияния гранулометрического состава и количества составляющих компонентов при получении КОМ виброуплотнением | 197 |
| 5.4.6. Исследование механизма протекания алюмотермической реакции при использовании алюминиевого шлака | 200 |
| 5.4.7. Получение керамических материалов из алюминиевого шлака и добавок оксида магния, диоксида кремния и алюминия | 203 |
| 5.4.7.1. Получение керамических материалов в системе шлак–оксид магния | 203 |
| 5.4.7.2. Получение керамических материалов в системе шлак–диоксид кремния | 206 |
| 5.4.7.3. Получение керамических материалов в системе шлак–алюминий | 209 |
| 5.5. Керамика с использованием шунгита | 214 |
| Глава 6. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керамических материалов и покрытий | 218 |
| 6.1. Теоретические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов | 218 |
| 6.2. Технологические аспекты применения процессов СВС | 221 |
| 6.2.1. Технология СВС-порошков | 221 |
| 6.2.2. Деформационные СВС-технологии | 222 |
| 6.2.3. СВС-технология пористых материалов | 223 |
| 6.2.4. СВС-технология огнеупорных покрытий | 224 |
| 6.3. Использование метода СВС для получения тугоплавких и огнеупорных керамических материалов | 225 |
| 6.3.1. Огнеупорные и тугоплавкие материалы в системе $Al_2O_3-SiO_2$ | 226 |
| 6.3.2. Огнеупорные и тугоплавкие материалы на основе SiC | 230 |
| 6.3.3. Огнеупорные и тугоплавкие материалы в системе $MgO-Al_2O_3$ | 231 |
| 6.3.4. Огнеупорные и тугоплавкие материалы в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ | 233 |
| 6.4. Получение огнеупорных керамических материалов на основе системы $Al-SiO_2-C$ | 235 |
| 6.4.1. Выбор и расчет составов смесей, синтез материалов | 235 |
| 6.4.2. Термодинамическое моделирование синтеза материалов при СВС | 236 |
| 6.4.3. Изучение структурно-фазовых превращений при получении материалов методом СВС в системе $Al-SiO_2-C$ | 238 |

| | |
|---|-----|
| 6.4.4. Исследование влияния дисперсности кремнеземсодержащего компонента на скорость процессов и структурообразование при СВС | 245 |
| 6.4.5. Влияние добавок, замедляющих процессы СВС, на фазообразование и свойства образующихся материалов | 248 |
| 6.4.6. Исследование фазовых превращений и структуры образцов при двухстадийной технологии их получения из СВС-материала | 251 |
| 6.4.7. Исследование физико-химических свойств керамических материалов, полученных по одно- и двухстадийной технологиям | 253 |
| 6.4.7.1. Исследование свойств материалов, полученных по одностадийной технологии | 253 |
| 6.4.7.2. Сравнительная характеристика материалов, полученных методом СВС в системе Al-SiO ₂ -C, и их аналогов | 258 |
| 6.4.7.3. Исследование свойств материалов, полученных по двухстадийной технологии | 259 |
| 6.4.7.4. Сравнительная характеристика материалов, полученных по двухстадийной технологии, и их аналогов | 262 |
| 6.5. Синтез керамических покрытий с использованием активирующих добавок | 264 |
| 6.5.1. Синтез керамических огнеупорных СВС-покрытий на основе системы Al-SiO ₂ -C | 264 |
| 6.5.2. Синтез керамических огнеупорных СВС-покрытий на основе системы Al-SiO ₂ | 285 |
| 6.5.3. Синтез керамических покрытий с использованием активирующих добавок и различных связующих на основе системы Al-MgO-SiO ₂ | 295 |
| 6.5.4. Разработка технологии получения покрытий методом СВС | 306 |
| 6.6. Синтез и исследование керамических шпинельсодержащих материалов в системе Al-MgCO ₃ | 308 |
| 6.6.1. Выбор и расчет составов масс, синтез материалов | 308 |
| 6.6.2. Термодинамическое моделирование процессов синтеза материалов в СВС-системе Al-MgCO ₃ | 309 |
| 6.6.3. Изучение структурно-фазовых превращений при СВС в системе Al-MgCO ₃ | 311 |
| 6.6.4. Исследование структурно-фазовых превращений в СВС-материале при двухстадийной технологии | 317 |
| 6.6.5. Исследование физико-химических свойств синтезированных материалов | 318 |
| 6.7. Синтез и исследование керамических шпинельсодержащих материалов в системе Al-MgCO ₃ -SiO ₂ -C | 325 |
| 6.7.1. Выбор и расчет составов масс, синтез материалов | 325 |
| 6.7.2. Термодинамическое моделирование СВС-процессов в исследуемой системе | 326 |
| 6.7.3. Изучение структурно-фазовых превращений при СВС в системе Al-MgCO ₃ -SiO ₂ -C | 327 |
| 6.7.4. Исследование фазового состава и структуры материалов, полученных по двухстадийной технологии | 336 |
| 6.7.5. Исследование физико-химических свойств керамических материалов | 338 |
| 6.8. Разработка технологии получения огнеупорных материалов и изделий на их основе с применением СВС | 345 |
| 6.8.1. Разработка технологии получения материалов, изделий и покрытий методом СВС | 346 |
| 6.8.2. Разработка двухстадийной технологии получения изделий | 348 |
| Приложения к главе 6 | 349 |
| Литература | 363 |

Научное издание

Волочко Александр Тихонович
Подболотов Кирилл Борисович
Дятлова Евгения Михайловна

**ОГНЕУПОРНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Редактор *А. А. Баранова*
Художественный редактор *Т. Д. Царева*
Технический редактор *О. А. Толстая*
Компьютерная верстка *Н. И. Кацуба*

Подписано в печать 26.11.2013. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 31,36. Уч.-изд. л. 21,8. Тираж 120 экз. Заказ 241.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.