

## ИСКУССТВЕННЫЕ ТУГОПЛАВКИЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

### 1. Общие сведения

Силикатные материалы и условия их получения во многом сходны с горными породами и процессами их образования. Например, изверженным горным породам соответствуют металлургические шлаки, плавленный цемент, стекло, плавленный корунд; метаморфическим горным породам – динас, шамот, цементный клинкер, фарфор и другая керамика; осадочным породам – бетон, цементный раствор, силикатный кирпич и другие; контактово-метаморфическим образованиям – новообразования минералов на стенках различных печей; включениям в горных породах – камни в стекле и т.д.

Среди силикатных материалов выделяются три основных типа: керамика, стекло и вяжущие материалы.

#### **Керамика и керамические изделия**

*Стеновые изделия* – один из наиболее древних искусственных строительных материалов. Они известны уже более 5 тыс. лет и широко применяются для строительства зданий и сооружений различного назначения. К стеновым материалам относят кирпич и керамические камни. Последние по размерам больше кирпича, имеющего форму параллелепипеда с размерами 250x120x65 и 250x120x88 мм. С целью улучшения теплоизоляционных свойств, снижения массы, расхода сырья и топлива кирпич и камни выпускаются со сквозными или несквозными пустотами.

Водопоглощение кирпича и камней составляет 6–8 %. Для производства стеновой керамики в качестве сырья используется преимущественно легко- и тугоплавкие глины, суглинки, а также глины с включением карбонатов.

*Фасадная керамика* – прекрасный облицовочный материал, имеющий хороший внешний вид, долговечность, невысокую стоимость. В строительстве наиболее экономична лицевая керамика (кирпич и камни), которые кроме конструктивных выполняют и декоративные функции. Кирпич вырабатывают с естественно окрашенной лицевой поверхностью или двухслойной. Лицевая поверхность может быть покрыта глазурью, ангобом, оплавлена плазмой.

*Фасадные керамические плитки* выпускают широкой цветовой гаммы, неглазурованные и покрытые глазурью. Водопоглощение их 8–10 %. Кроме того они должны обладать хорошей морозостойкостью.

*Фарфор* – важнейший и интереснейший керамический материал. Черепок его плотный, спекшийся, в изломе раковистый, просвечивающий в тонком слое. Открытая пористость фарфора менее 0,5 %, истинная – 35 %. Он обладает высокой прочностью, устойчивостью к действию кислот и щелочей.

*Хозяйственный фарфор* характеризуется белизной и просвечиваемостью. В состав его входят чистые разновидности каолина, кварца, полевого

шпата, небольшое количество пластичной глины, наименее загрязненной красящими оксидами. Фарфор обжигают таким образом, чтобы часть материала оплавлялась при обжиге и при охлаждении застывала в стекловидном состоянии. В фарфоре содержится до 40–60 % стекловидной фазы.

*Электротехнический фарфор* применяют в производстве изоляторов различного назначения. Этот фарфор обладает однородной, высокоплотной структурой с минимальным количеством пор.

*Фаянс* имеет плотный микропористый черепок (обычно белый), покрытый бесцветной прозрачной глазурью. От фарфора фаянс отличается большей пористостью и водопоглощением (10–14 %), низкими физико-механическими свойствами, в связи с чем его использование в технике ограничено.

*Хозяйственный фаянс* изготавливают из сырья, аналогичного фарфору. Из него изготавливают посуду столовую и чайно-кофейную. Водопоглощение такого фаянса 10–14 %.

*Фаянсовые облицовочные плитки* выпускают различных типов и размеров. Сырьем служат глины и каолины, отощители – кварцевый песок, жженный каолин, бой (брак) изделий. В качестве плавней применяются нефелиновый сиенит, перлит, шлаки, мел, стеклобой в сочетании с мелом, тальком, доломитом, волластонитом, металлургическими шлаками и отходами фосфорных производств. Водопоглощение плиток от 16 % до 24 %.

*Санитарно-технические изделия* изготавливают из фаянса, полуфарфора и фарфора. Для их изготовления применяются беложгущиеся каолиновые и каолинито-гидрослюдистые глины, огнеупорные и тугоплавкие, содержащие 27–35 % глинозема и до 2–5% красящих оксидов.

*Керамзит* – гранулированный вспученный материал, имеющий в изломе структуру застывшей пены. Его выпускают в виде гравия (размер зерен 5–40 мм) и песка (менее 5 мм). Сырьем для получения керамзита служат вспучивающиеся при быстром нагревании глины и глинистые породы. В зависимости от подготовки массы существуют сухой, пластический и шликерный методы получения керамзита.

*Аглопорит* – искусственный пористый материал, выпускаемый в виде щебня (фракции 5–40 мм) и песка (менее 5 мм). Сырьем для получения аглопорита служат глинистые и угленосные сланцы, глины, суглинки, а также золы ТЭЦ с добавками угля, опилок, извести.

*Майолика и художественная керамика* изготавливается из естественно окрашенных легкоплавких глин, имеет различную окраску черепка; декорируется глухими (майолика) и цветными глазурями. Температура обжига майолики до 1150 °С, водопоглощение до 15 %.

*Глазури* представляют собой тонкую стекловидную пленку толщиной 80–240 мкм, которой покрывают тонкокерамические изделия. Различают глухие, прозрачные, цветные, матовые, блестящие, кристаллические, кракле и др. глазури. Они препятствуют проникновению жидкости и газов в поры изделий, повышают их прочность, химическую стойкость и декоративные качества.

*Керамические пигменты, краски* применяются в производстве тонкой керамики и включают окрашенные минералы типа рубинов, шпинелей и гра-

натов. Они весьма устойчивы при высоких температурах и используются для декорирования керамических изделий.

*Дренажные трубы* применяют при мелиоративных работах для устройства водоотводных сетей, понижающих уровень грунтовых вод, в сельском хозяйстве, строительстве сооружений и дорог. Для производства дренажных труб используют в основном легкоплавкие глины, аналогичные используемым в производстве кирпича. В качестве отощителя используют песок, дегидратированную глину, шамот; выгорающими добавками служат уголь, топливные шлаки, опилки. Черепок труб пористый с водопоглощением не более 18 %.

*Канализационные керамические трубы* предназначены для транспортировки сточных вод и жидких отходов производств в хозяйственных и промышленных канализационных сетях. Керамический черепок труб плотный (водопоглощение не более 9 %) и химически стойкий (кислотостойкость не менее 0,2 %). Основное сырье – тугоплавкие или огнеупорные глины, в качестве отощителя используют шамот, полученный из тугоплавких глин.

*Техническая керамика* – классифицируется по химико-минеральному составу, определяющему ее свойства. К этому классу относится керамика из высокоогнеупорных оксидов – тигли для плавки чистых металлов и сплавов, футеровка высокотемпературных печей, изоляции термопар, конструктивные детали газовых турбин и ракетных двигателей. Оксидную керамику изготавливают на основе оксидов:  $Al_2O_3$  (корундовая),  $ZrO_2$ ,  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ .

Муллитовая, муллитокорундовая, клиноэнстатитовая, форстеритовая, кордиеритовая, цельзиановая, цирконовая, литийсодержащая, волластонитовая керамика на основе силикатов и алюмосиликатов применяется в электронике, радио- и электротехнике, вакуумной технике.

Керамика на основе диоксида титана, титанатов, цирконатов, ниобатов и их соединений с пьезоэлектрическими свойствами применяется в радио- и электронике, конденсаторной технике для пьезоэлементов, в радиоэлектронике.

Керамика на основе шпинелей и хромитов (магнезиальная шпинель, феррошпинель, хромитов лантана и натрия) находят применение в качестве огнеупоров, в электровакуумной, радиоэлектронике, в качестве высокотемпературных нагревателей, и электропроводящих элементов.

Техническая керамика на основе тугоплавких неокислородных соединений (карбиды, нитриды, бориды, силициды) применяются как огнеупорные изделия, конструкционные детали, электронагреватели.

Композиционные материалы применяются в качестве огнеупорных и конструкционных материалов.

Исходными компонентами для производства технической керамики являются чистые оксиды, которые подвергают, как правило, прокаливанию с целью стабилизации фазового состава, улетучивания влаги и легкоплавких примесей. Оксиды подвергаются тонкому помолу сухим и мокрым способом; компоненты смешивают методом соосаждения или при помолу. Изделия формируют всеми способами, используемыми для непластичных материалов (литье

водными шликерами, горячее литье из термопластических шликеров, прессование порошков).

При обжиге оксидной керамики химические реакции не протекают и новые соединения не образуются. Уплотнение и упрочнение материала достигается при твердофазовом спекании с диффузионным переносом вещества.

Одним из видов технической оксидной керамики является кордиерит, синтез которого осуществляют твердофазным способом из смеси талька, глины и глинозема при 1300–1410 °С. Кордиерит широко применяют для получения электроизоляционных и термостойких керамических и огнеупорных материалов. Основной кристаллической фазой является кордиерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ).

*Огнеупорные материалы* – это изделия, способные существенно сохранять свои свойства при высоких (выше 1000 °С) температурах под влиянием процессов, происходящих в рабочих пространствах тепловых агрегатов. Все огнеупорные изделия условно делятся на 3 группы: кислые (кремнеземистые), основные (периклазовые, периклазохромитовые, доломитовые) и нейтральные (шамотные, высокоглиноземистые).

*Алюмосиликатные огнеупоры* в зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  подразделяются на полукислые (до 28 %), шамотные (от 28 до 45 %) и высокоглиноземистые (более 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Сырьем для производства полукислых и шамотных огнеупоров служат огнеупорные глины и каолины. При изготовлении высокоглиноземистых изделий в глины и каолины вводят технический глинозем или природные минералы силлиманитовой группы и гидраты глинозема. Единственной твердой фазой, устойчивой до 1595 °С, у шамотных и полукислых огнеупоров является муллит –  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2$ . Кроме муллита при температуре выше 1595 °С в равновесном состоянии всегда присутствует жидкая фаза, которая при охлаждении полностью не кристаллизуется и в обожженном материале находится в виде стекла. Максимальная температура обжига шамота находится в пределах 1350–1410 °С, а при получении высокоглиноземистого шамота достигает 1500–1600 °С.

В высокоглиноземистых материалах добавка технического глинозема (в муллитовых до 70 %, муллито-корундовых более 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) приводит к тому, что в муллито-корундовых изделиях в зернах шамота в большом количестве присутствуют зернышки корунда.

*Кремнеземистые огнеупоры* представлены главным образом динасом – огнеупорным материалом с содержанием не менее 93 %  $\text{SiO}_2$ , обожженным при температуре, обеспечивающей полиморфное превращение кремнезема (кварца) в тридимит и кристобалит. Главными кремнеземистыми породами для производства динаса являются кварциты и кварцевые песчаники. Температура обжига динаса составляет 1420–1520 °С.

*Магнезиальные огнеупоры* являются наиболее распространенным видом основных огнеупорных материалов. Они применяются в металлургической, цементной и химической промышленности.

Магнезитовый огнеупор состоит в основном из периклаза ( $\text{MgO}$ ), содержание которого достигает 80–85 %, а иногда и более. Минерал отличается ог-

неупорностью выше 2000 °С. Получают его путем обжига природного магнетита ( $\text{MgCO}_3$ ), переходящего при температуре выше 650 °С в тонкодисперсный оксид магния, называемый каустическим магнезитом. При температуре обжига 1500–1600 °С образуется «намертво» обожженный магнезит в виде хорошо закристаллизованного периклаза ( $\text{MgO}$ ), пригодного для изготовления огнеупорных изделий.

*Шпинелевые огнеупоры* в своем составе содержат магнезиальную шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), изоструктурную с хромитом. Они также относятся к магнезиальным высокотемпературным материалам и характеризуются значительной огнеупорностью и шлакоустойчивостью. Получают их путем обжига смеси технического глинозема или боксита и каустического магнезита в соотношении 70:30 мас. %. В качестве минерализатора добавляют 2 % хромистой руды. Обжиг ведут при температуре 1600–1650 °С.

*Карборундовые (карбидкремниевые) огнеупоры* изготавливают прессованием или трамбованием из смеси  $\text{SiC}$  с огнеупорной глиной. Обжиг ведут в окислительной среде при 1300–1350 °С в углеродсодержащих засыпках. Огнеупоры отличаются невысоким коэффициентом термического расширения и высокой теплопроводностью, в связи с чем применяются для самых ответственных условий службы в обжигательных печах.

*Хромомагнезитовые огнеупоры* получают путем обжига шихты, состоящей из хромитовой руды и спекшегося магнезита. В процессе обжига двухвалентное железо хромшпинелида (хромита) замещается трехвалентным. В хромите  $\text{Fe}^{2+}$  замещается  $\text{Mg}^{2+}$ , при этом образуется магнезиохромит ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ). Однако полностью хромит все же не разлагается, и в структуре огнеупора всегда обнаруживаются зерна остаточного хромита. Хромомагнезитовые огнеупорные изделия отличаются большей стойкостью, чем обычные магнезитовые, что и определяет их широкое применение для футеровки зон спекания вращающихся цементных печей и в металлургической промышленности.

*Циркониево-глиноземистые огнеупоры или цирконо-муллитовые и бакоровые (бадделеито-корундовые) огнеупоры* применяются для футеровки бассейнов стекловаренных печей. Они состоят из плавленого муллита и корунда с введением  $\text{ZrSiO}_4$ , что приводит при плавлении к образованию кристаллов бадделеита.

*Циркониевые огнеупоры* в своем составе содержат значительное количество диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ). Сырьевыми материалами для их изготовления служат горные породы, содержащие циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ), бадделеит ( $\text{ZrO}_2$ ) или эвдиалит –  $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ . Материалы, состоящие в основном из чистого  $\text{ZrO}_2$ , отличаются весьма значительной огнеупорностью (более 2100–2200 °С) и большой химической инертностью при высоких температурах. Для предупреждения растрескивания при эксплуатации огнеупоров в состав шихты вводят  $\text{CaO}$  и другие добавки.

*Форстеритовые огнеупоры* изготавливают из магнезитовых горных пород типа дунитов, оливинитов, серпентинитов, некоторых разновидностей пироксенитов, тальковых пород и магнезитов. Форстеритовый огнеупор состоит из кристаллами форстерита и периклаза, содержащих зерна магнезита.

## Стекло и стеклоизделия

Стеклом называют все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от химического состава и температурной области затвердевания, обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел; процесс перехода из жидкого в стеклообразное состояние должен быть обратимым.

Важнейшими сырьевыми материалами для производства стекла являются кварциты, кварцевый песок, агат, яшма, опал, трепел, диатомит, песчаник, жильный кварц, пегматиты, полевые шпаты; в качестве добавок используются флюорит, касситерит, лепидолит, сподумен, известняк, мрамор, доломит, гематит, мел, магнезит и другие.

По строению различают кварцевые стекла, щелочно- и щелочноземельно-силикатные, щелочно-алюмосиликатные, боратные, фосфатные и др. Наибольшее значение в составе самых распространенных сортов имеют следующие оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ .

Процесс варки стекла ведется при температуре 1530–1580 °С и включает этапы силикатообразования, стеклообразования, осветления, гомогенизации и студки. Изменяя состав сырьевых материалов, их количество и используя различные добавки и технологические режимы варки, получают самые разнообразные типы промышленного стекла.

*Листовое стекло* получают методами вертикального вытягивания из стекломассы натриево-кальциево-силикатной системы оксидов с введением  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Узорчатое, армированное и утолщенное листовое стекло*, которое используется в качестве облицовочного материала, изготавливают методом проката.

*Тарное стекло* – это стеклянные полые изделия, предназначенные для разлива, упаковки, хранения и транспортировки различных продуктов в пищевой, химической, медицинской и парфюмерной промышленности. Это один из самых распространенных видов стеклянных изделий.

*Сортовое стекло* – стеклянная посуда (столовая, посуда для вина и напитков), а также изделия, используемые в быту (пепельницы, вазы, туалетные наборы, сувениры) и художественно-декоративные изделия. Вследствие очень высокого требования к качеству данной продукции для производства применяются особо чистые сырьевые материалы. Применяются методы ручного и механизированного формования с последующей декоративной обработкой (или без нее).

*Техническое стекло* включает безосколочное трехслойное стекло триплекс, закаленное стекло, и стекло, упрочненное ионным обменом. Триплекс состоит из двух листов стекла и эластичной прозрачной прокладки между ними; предназначено для безопасного остекления транспортных средств и специальных приборов. Закаленное стекло получают из обычного стекла путем его термической обработки – закалки.

*Стекланные трубы и трубки* предназначены для сооружения трубопроводов, по которым транспортируются пищевые и химические жидкости при температурах от  $-50$  до  $+120$  °С.

*Кварцевое стекло* по химическому составу представляет собой практически чистый  $\text{SiO}_2$ , который получают переохлаждением расплавленного кремнезема.

*Электровакуумное и электротехническое стекло* представлено стеклянными деталями электровакуумных приборов различного вида и назначения (лампы, электронно-лучевые трубки, телевизионные кинескопы), а также стекло для рентгеновской и электронной техники, интегральных схем и т.д., в которых стекло играет роль конструктивного материала или рабочего элемента – диэлектрика, полупроводника, компонента резистора.

*Химико-лабораторное стекло* – это химическая посуда, приборы и приспособления, а также аппараты, применяемые в лабораторной практике.

*Термическое стекло* используется для изготовления термометров, ртутных переключателей, термоконтакторф.

*Медицинское стекло* идет для упаковки и хранения лекарственных средств, инъекционных и бактериологических растворов.

*Стекловолокно* подразделяется на непрерывное и штапельное (длиной нитей до 50 см). Получение его основано на способности расплавленной стекломассы вытягиваться в тонкие нити.

*Архитектурно-строительное стекло* включает *стеклоблоки* – стеклянные пустотелые блоки, полученные сваркой двух отпрессованных стеклянных коробок, *пеностекло* – тепло- и звукоизоляционный материал из стекла, пронизанного порами; *стеклопрофилит* – крупногабаритные изделия швеллерного или коробчатого сечения.

*Ситаллы* – это стеклокристаллические материалы, получаемые на основе стекла путем направленной регулируемой объемной кристаллизации. Количество кристаллической фазы в ситаллах может изменяться в широких пределах – от 10 до 90 %. Ситаллы характеризуются крайне мелкокристаллической структурой (0,01–0,30 мкм). Образование кристаллитов вызывается методом стимулированной кристаллизации за счет введения добавок Ti, Zr, Cr, сульфидов, Pt и др. Ситаллы обладают термостойкостью, повышенной прочностью, тугоплавкостью, электроизоляционными и радиотехническими свойствами.

Сырьем для получения ситаллов служат алюмосиликаты типа кордиерита или сподумена, а также разнообразные горные породы, которые позволяют изготавливать жаростойкие трубы, электроизоляторы, радиокерамические, детали и подшипники.

*Шлакоситаллы* – стеклокристаллические материалы, получаемые путем направленной кристаллизации стекломасс, которые содержат более 50% металлургических шлаков.

### **Вязущие материалы и изделия из них**

Минеральными вязущими материалами называются порошкообразные вещества, образующие при смешивании с водой пластичную удобоукладываемую массу, способную со временем затвердевать в прочное камнеподобное те-

ло. Все современные вяжущие материалы являются искусственными синтетическими материалами, в готовом виде их нет в природе, как нет в природе и большинства минералов, из которых состоят вяжущие материалы.

Подавляющая масса получаемых в народном хозяйстве вяжущих материалов потребляется в строительстве для получения бетонов и растворов, т.е. относится к строительным материалам. Вяжущие материалы в соответствии со строительными нормами и правилами делятся на 4 группы.

*Воздушные* материалы способны после смешивания с водой твердеть и длительно сохранять свою прочность только на воздухе. К ним относятся известковые, гипсовые, магнезиальные и другие вяжущие.

*Гидравлические* материалы могут после смешивания с водой твердеть и сохранять свою прочность как на воздухе, так и в воде. Эти вяжущие обычно называются цементами: портландцемент, шлаковые цементы, глиноземистый цемент и др.

*Вяжущие материалы автоклавного твердения* после смешивания с водой твердеют и набирают свою прочность только в автоклаве при обработке чистым паром под давлением более 0,8 МПа. В обычных условиях они не твердеют или обладают слабыми вяжущими свойствами. К ним относятся известково-кремнеземистые смеси и низкоосновные силикаты кальция.

*Кислотоупорные* материалы после затвердения способны сохранять свою прочность при хранении в растворах кислот. К ним относится кварцевый цемент, затворяемый водным раствором жидкого стекла.

*Воздушная известь* – продукт обжига не до спекания известково-магнезиальных карбонатов, содержащих не более 6% глинистых и кремнеземистых пород. Сырьем служат известняки, мел, доломит, доломитизированные известняки, известковые туфы. Получают порошковую негашеную известь и порошковую гидратную известь (пушонку).

*Гипсовые вяжущие* – воздушные вяжущие, получаемые тонким помолом продуктов термообработки естественных и искусственных разновидностей сульфата кальция и способные при затворении в воде схватываться, твердеть и превращаться в камень.

*Глиноземистый цемент* – быстро твердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением клинкера, изготовляемого плавлением смеси, обеспечивающей по составу преобладание в готовом продукте низкоосновных алюминатов кальция. Он получается при плавлении в доменных или электрических печах шихты, состоящей из боксита, известняка и железной стружки. Основными носителями гидравлических вяжущих свойств являются моноалюминат кальция ( $\text{CaAlO}_4$ ) и метастабильная ромбическая модификация пятикальциевого трехалюмината ( $\alpha - \text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ ).

*Ячеистые изделия из силикатобетона* получают из извести и газообразователя – алюминиевой пудры, которая взаимодействует с выделением водорода; применяют для наружных и внутренних работ, плит и перекрытий зданий.



*Силикатный кирпич* – искусственный камень, полученный из смеси кварцевого песка- заполнителя и известкового вяжущего, твердеющий в автоклавах. Разделяют кирпич на лицевой и рядовой.

*Изделия на основе гипса* бывают разных видов. Это сухая гипсовая штукатурка – листовой материал, изготавливаемый из гипсового вяжущего материала и картона; применяется для внутренней отделки помещений и для устройства перегородок; гипсовые и гипсобетонные плиты и панели из чистого гипса с добавками-наполнителями; гипсовые акустические перфорированные плиты, получаемые из сформованных гипсовых коробов путем заполнением их минеральной ватой с последующим закрытием листовой алюминиевой фольгой и гипсовым экраном – декоративной деталью; применяются для облицовки потолков и стен помещений.

*Портландцемент* – вяжущее вещество, состоящее в основном из силикатов кальция. В подчиненном количестве в нем содержатся алюмоферриты и алюминаты кальция. Сырьевыми материалами для производства портландцемента обычно являются природные горные породы, в основном известняк, мел, мергель. Вторым сырьевым компонентом сырьевой смеси являются различные алюмосиликатные горные породы, вносящие в состав сырьевой смеси кремний и алюминий. В качестве этого компонента обычно используют глину, глинистые сланцы и лесс. Третий компонент сырьевой смеси, как правило, представляет собой добавку в виде оксидов железа. Широко используются в качестве сырьевых материалов также попутные продукты других отраслей промышленности: доменные и электротермофосфорные шлаки, нефелиновые шламы, золы от сжигания каменных углей и другие материалы, содержащие Ca, Si, Al, Fe.

*Портландцементный клинкер* представляет собой полуфабрикат при производстве портландцемента. Получается он путем обжига до спекания сырьевой смеси определенного химического состава, обеспечивающего преобладание в клинкере силикатов кальция. В промышленных печах клинкер получают обжигом до спекания при температуре около 1450 °С. В зоне спекания промышленной печи достигается состояние, близкое к равновесному при данной температуре. При быстром охлаждении клинкера, что имеет место в промышленных печах, жидкая фаза клинкера может закристаллизоваться не полностью и частично застыть в виде стекла, поэтому в промышленных клинкерах всегда присутствует стеклофаза. В промышленной сырьевой смеси присутствуют различные примеси.

## **2. Петрографическое изучение искусственных тугоплавких силикатных материалов**

Главными задачами петрографического исследования технических материалов являются детальное изучение их минерального состава и получение химической, физической и физико-химической характеристик отдельных минералов, входящих в различные материалы. Полученные данные используются

для установления зависимости между минеральным составом и физико-химическими показателями исследуемого минерала.

Для петрографического исследования материалов в шлифах применяются поляризационные микроскопы.

**Керамика и огнеупоры.** Свойства керамики определяются ее микроструктурой, под которой подразумевается взаимное распределение и сочетание составляющих ее кристаллической, стекловидной и газовой фаз. Микроструктура зависит от многих факторов, главные из которых – это тип исходных сырьевых материалов, технологические приемы их обработки и подготовки массы, методы формования, физико-химические процессы, протекающие при спекании.

Кристаллическая фаза может быть представлена либо одним минеральным видом, либо несколькими (несколько кристаллических фаз) в тех или иных соотношениях.

Стекловидная фаза в керамических материалах находится в виде прослоек, пленок между кристаллическими составляющими или межкристалльных обособлений, выполняющих роль цемента. Количество и состав стеклофазы обусловлены наличием примесей и вводимыми в состав массы плавнями. Например, некоторые виды технической керамики содержат менее 1 % стеклофазы, а фарфор – 35–60%.

Газовая фаза представляет собой воздух и другие газы, содержащиеся в порах материала.

Распределение, количество, размер, форма и количественное соотношение кристаллических, стекловидной и газовой фаз и определяют *микроструктуру* и *текстуру* керамического материала. В простейшем идеальном случае монофазной керамики ее составляющей будет одна единственная кристаллическая фаза. Формирование микроструктуры такой керамики приводит к образованию агрегатов кристаллов, которые в период роста приобретают самую различную форму – столбчатую, призматическую, кубическую, сфероидальную и др. Большое значение в монофазных керамических материалах часто имеют природа и состав дислокаций, границ зерен. Текстура определяется взаимным расположением зерен и пор в материале, их размерами и объемом.

Микроструктура *фарфора и фаянса* обусловлена наличием в стеклофазе полевошпатового состава оплавленных зерен кварца и кристаллов муллита, количественные соотношения между которыми варьируют от 5:95–10:90 в фаянсе до 50:50 в фарфоре, что и придает ему уникальное свойство просвечиваемости. Высокое качество и механическая прочность фарфоровых изделий определяются: наличием стекло-муллитовой массы, минимальным содержанием остаточных зерен кварца и мелких изолированных пор, отсутствием крупнокристаллических скоплений и ветвистых или цепочечных пор.

Микроструктура фаянса представлена зернами дегидратированного глинистого вещества (каолинита, монтмориллонита), кварца, сцементированных небольшим количеством стекловидной фазы, которая образуется при взаимодействии легкоплавких составляющих массы с глиной, каолином, кварцем.

При микроскопическом изучении состава и структуры фарфора и фаянса при одном никеле определяют:

1) наличие или отсутствие псевдоморфоз стекло-муллитовой массы по полевому шпату, максимальный и преобладающий размер игл муллита и их расположение;

2) наличие зоны изменения вокруг зерен остаточного кварца с изменением ширины каймы;

3) количество, расположение и размер (минимальный, максимальный, преобладающий) пор в фарфоре;

4) наличие газовых пузырей, их диаметр, а также размер игл муллита вокруг них.

В скрещенных николях определяют, размеры и количество зерен остаточного кварца (минимальные, максимальные и средние), процент стекловато-муллитовой фазы.

*Грубая строительная и художественная керамика* изготавливается преимущественно из местных легкоплавких гидрослюдистых глин, содержащих вермикулит, монтмориллонит, каолинит, хлорит и более крупные примеси – полевой шпат, кварц, рутил, гидроксиды железа, карбонатные, органические и другие включения. Микроструктура керамики, изготовленной из этого сырья, представлена в основном, зернами видоизмененного глинистого вещества и кремнеземсодержащими фазами, сцементированными стекловидной фазой. Наличие муллита наблюдается в незначительных количествах и только при температуре обжига выше 1000 °С.

Для *кордиеритовой керамики*, изготавливаемой из огнеупорной глины, талька и глинозема, характерно наличие кристаллов кордиерита, а также видоизмененных глинистых минералов и единичных зерен корунда.

Для *керамзита и аглопорита* применяются легкоплавкие глинистые породы (лесс, суглинок, глинистые сланцы) с добавками угля, шлака, опилок и др. Глинистая составляющая должна обладать способностью вспучиваться при нагревании за счет образования вязкого силикатного расплава и одновременного выгорания газообразующих продуктов. Микроструктура этих материалов характеризуется наличием остаточной и вновь образованной кристаллической фаз, стекловидной фазы и значительным количеством газообразной фазы. Часто присутствуют новообразования в виде темных включений пирита и пирротина.

Структура огнеупоров может быть тонко- и грубозернистой в зависимости от состава и технологии производства. При этом должно обеспечиваться минимальное количество стекловидной фазы.

Для *динасовых огнеупоров*, содержащих более 93 % кремнезема, основными минералами являются остаточный (сырьевой) кварц, стеклофаза и незначительное количество примесей. Остаточный кварц в печах в процессе службы огнеупора переходит в другие полиморфные модификации кремнезема тридимит и кристобалит. Увеличение содержания тридимита в динасе способствует улучшению качества огнеупора, усиливает его устойчивость к резким измене-

ниям температуры. В процессе работы в динасовом огнеупоре образуются следующие зоны:

1) неизменная светло-желтая зона, расположенная в наиболее холодной части печной кладки (состав огнеупора соответствует первоначальному);

2) переходная коричневая зона, в которой содержится большое количество тридимита, фаялита и монтичеллита;

3) светло-серая кристобалитовая зона, обращенная к плавильному пространству печи; в ней происходит перерождение тридимита в высокотемпературный устойчивый кристобалит тонкозернистой, мраморовидной структуры.

В *шамотных огнеупорах* в процессе обжига образуется муллит и одновременно кристобалит (из несвязанного кремнезема), которые погружены в аморфное, слабораскристаллизованное вещество, содержащее отдельные зерна кварца. При одном никеле микроскопа в проходящем свете шамотный огнеупор выглядит в виде темно-серой или буровато-серой сильно пористой массы с отдельными неправильно ограниченными зернами бесцветного кварца. В скрещенных николях аморфное белое вещество слегка просвечивает. При больших увеличениях заметны мелкие иглы муллита, пронизывающие стекловатую массу.

Основным минералом *магнезитового огнеупора* является периклаз (MgO), содержание которого достигает 80–85%. Кроме того, имеют место такие минералы как белит, брусит, доломит, кальцит, кварц, магнезит, монтичеллит, опал, форстерит и др.

**Стекло.** Для готового стекла важнейшим показателем его качества является изотропность. Готовое стекло может иметь недостатки, или, как принято их называть, пороки стекломассы.

Любые включения твердого вещества в стекле, нарушающие его однородность, прозрачность, прочность и др., называются *камнями*. Размеры камней могут быть весьма разнообразными – от частиц величиной в доли миллиметра до десяти и более сантиметров. Камни могут образовываться как отдельными правильными кристаллами, так и разнообразными сростками кристаллов – сферолитами, волокнистыми агрегатами, неправильными образованиями. Технологическая классификация предусматривает выделение 4-х типов камней: шихтовые, шамотные, камни расстекловывания, сводовые.

*Камни расстекловывания.* Чтобы избежать кристаллизации стекла, необходим строгий режим его охлаждения, в противном случае может проходить процесс кристаллизации, либо образование крупных кристаллов. Это явление получило название девитрификации или “зарухания” стекловидного вещества. Помимо нарушения режима охлаждения, причиной возникновения камней кристаллизации может служить очень низкая температура в некоторых местах печи, плохое перемешивание или неправильная дозировка сырьевых материалов – обогащение стекломассы оксидами, способствующими ее кристаллизации).

Камни расстекловывания могут быть представлены или отдельными кристаллами, разбросанными в стекломассе, или войлокоподобными скоплениями, скелетными формами, радиально-лучистыми агрегатами. Наиболее ха-

раактерными кристаллическими образованиями среди камней расстекловывания являются: девитрит ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ), тридимит ( $\text{SiO}_2$ ), кристобалит ( $\text{SiO}_2$ ),  $\beta$  – волластонит ( $\beta\text{CaSiO}_3$ ). Реже встречается диопсид ( $\text{Ca, MgSiO}_2$ ). В бутылочном стекле наиболее часто присутствуют включения девитрита, кристобалита и тридимита, в листовом стекле – диопсида и  $\beta$ -волластонита.

*Шамотные камни (камни стеклоприпаса).* Источником шамотных камней являются огнеупоры, попадающие в стекломассу в виде осколков от стенок стекловаренных горшков, брусьев ванной печи и др. Они могут образовываться как на зеркале стекла, так и под ним. Шамотные камни представляют собой кусочки огнеупора белого цвета, измененные под воздействием стекольного расплава, с которым они контактируют. В их составе могут быть обнаружены муллит, кристобалит, силлиманит, корунд.

*Шихтовые камни* по внешнему виду похожи на шамотные. Они представляет собой не усреднившиеся до конца остатки сырьевых материалов, образующих стекольную шихту. Чаще всего это остатки непроплавившегося кремнезема – тридимит и кристобалит, которые нередко образуют скелетные и ветвистые обрамления кварцевых зерен. Помимо кварца шихтовыми камнями могут быть и другие минералы, входящие в состав кварцевого песка (циркон, кианит).

В том случае, когда при производстве стекла применяют нефелин и нефелиновые сиениты, шихтовыми камнями могут быть оплавленные зерна нефелина. Они обычно пронизаны многочисленными тонкими прожилками стекла. Иногда вблизи зерен нефелина образуется полевой шпат – альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , представленный радиально-лучистыми сноповидными агрегатами. Вводимый в шихту сульфат натрия может явиться причиной образования сульфатных шихтовых камней. Обычно они имеют форму сгустков белого цвета с округленными краями. Внешне такие сгустки очень похожи на вату. Источником шихтовых камней также могут быть глинистые вещества, мел, известняк, доломит. Результатом реакции между известняком, стеклом и кремнеземом является образование в шихтовых камнях волластонита и псевдоволластонита, а вводимый в шихту доломит может привести к образованию диопсида и периклаза.

*Сводовые камни* образуются в результате частичного разрушения свода стекловаренных печей. Они обычно окрашены в буроватый или зеленоватый цвета и состоят целиком из изотропного стеклообразного вещества с редкими включениями анизотропного вещества. Основные минералы сводовых камней – тридимит и кристобалит.

**Вяжущие материалы.** В составе промышленного *портландцементного клинкера* всегда присутствует стеклофаза, а в зависимости от примесей и режима охлаждения главными кристаллическими фазами могут быть алит (трехкальциевый силикат) –  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , белит ( $\beta$ -двухкальциевый силикат) –  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , целит (кальциевый алюмоферрит переменного состава) –  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (он обычно занимает промежутки между зернами алита и белита), трехкальциевый алюминат –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . К второстепенным минералам относятся: оксиды магния ( $\text{MgO}$  – периклаз) и кальция ( $\text{CaO}$ ) и др. Минералы

ральный состав колеблется в следующих пределах: алит 40–64 %; белит 5–38 %; трехкальциевый алюминат 3–15 %; алюмоферрит 5–25 %. Количество CaO, MgO и щелочесодержащих минералов не превышает соответственно 6,2 и 1,2 %.

При микроскопическом исследовании названные минералы имеют следующий вид:

При одном николе зерна белита округлые, слегка окрашены в желтоватый цвет, обычно разбиты неправильной системой трещин; кристаллы трехкальциевого алюмината бесцветны; зерна оксида Ca бесцветны, имеют высокий рельеф; связующее вещество, заполняющее пространство между зернами алита и белита, представлено хлопьевидной массой буроватого цвета.

При двух николях алит имеет голубовато-серую интерференционную окраску и прямое погасание; для белита характерны желтые цвета интерференции; трехкальциевый алюминат и оксид Ca, являющиеся изотропными образованиями, в скрещенных николях не просветляются, так же как и связующее вещество.

Оптические свойства наиболее распространенных кристаллических фаз приведены в табл. 23 и 24.

### 3. Порядок выполнения работы

1. Разделите тугоплавкие неметаллические и силикатные материалы на группы: керамика, стекло, ситаллы, огнеупоры, вяжущие материалы.
2. Определите материалы каждой группы по внешним признакам и физическим свойствам, используя определитель искусственных камней.
3. Опишите изучаемые искусственные камни по следующей схеме.

№	Наименование	Микроструктура	Текстура	Цвет	Класс

4. Произведите микроскопическое описание образцов в шлифах с помощью поляризационного микроскопа или иммерсионным методом. Для иммерсионного метода порошки готовятся дроблением в агатовой ступке до величины зерен 0,1–0,5 мм, не измельчая в пыль.

5. Порядок петрографического исследования описан в лабораторной работе № 7.

Оформить результаты определений по следующей схеме.

Минерал	Количество, %	Форма зерен	Окраска при одном николе	Плеохроизм	Другие свойства (двойники, погасание и т.д.)

**Показатели светопреломления реликтовых минералов,  
встречающихся в искусственных силикатных материалах**

Минерал	Показатели светопреломления		
	Ng, No	Nm, N	Np, Ne
Кальцит	1,658	–	1,486
Магнезит	1,700	–	1,509
Кварц	1,553	–	1,544
Рутил	2,609– 2,616*	–	2,895–2,903
Лимонит*	–	2,050	–
Кианит	1,728–1,729	1,720– 1,722*	1,712–1,717
Силлиманит	1,677–1,682	1,658– 1,661*	1,657–1,660
Кордиерит	1,575	1,569	1,558
Диопсид	1,696	1,672	1,655
Волластонит	1,632–1,636	1,630– 1,634*	1,618–1,622
Тальк	1,589–1,590	1,589	1,539–1,545
Биотит	1,654–1,697	1,653– 1,696*	1,598–1,616
Хлорит (пеннин)	1,571	1,571	1,569
Иллит (гидрослю- ла)*	–	1,550	–
Каолинит	1,560–1,570	1,559– 1,569*	1,553–1,563
Галлуазит*	–	1,520	–
Монтмориллонит	1,510	1,510	1,485
Альбит	1,538	1,532	1,528
Анортит	1,589	1,583	1,576
Ортоклаз	1,524–1,535	1,522– 1,533*	1,518–1,528
Микроклин	1,521–1,30	1,518– 1,526*	1,514–1,523
Нефелин	1,529–1,542	–	1,532–1,547
Монтichelлит	1,652	1,646	1,641

Примечание. Показатели преломления по данным В.Е. Трёгер (1988), отмеченные звездочкой по данным Е. Ларсен Г. Берман, 1965. Формулы и другие оптические характеристики минералов приведены в табл. 11, 12, 13, 15.