

УДК 666.65:549.632

Игорь Михайлович ТЕРЕЩЕНКО,
кандидат технических наук,
доцент кафедры
технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

Ростислав Юрьевич ПОПОВ,
магистр технических наук,
ассистент кафедры
технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

Александр Петрович КРАВЧУК,
кандидат технических наук,
ассистент кафедры
технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

ON POSSIBILITY OF USING IMPORT REPLACEABLE TECHNOLOGY FOR PRODUCING THERMAL RESISTANCE MATERIALS

В статье приведены результаты исследований термостойких кордиеритсодержащих материалов, полученных на основе композиций, в которых использовались различные глинистые материалы. Предложена технология получения кордиеритсодержащих материалов, исследованы процессы, протекающие в ходе обжига, а также фазовые преобразования, которые претерпевает керамический материал в результате синтеза.

The article presents the research results for thermal resistance cordierite-containing materials obtained on the basis of compositions produced from various clay materials. The technology of producing cordierite-containing materials has been offered, the burning processes have been analyzed and the phase transformations in the ceramic materials as a result of synthesis have been studied.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные предприятия Республики Беларусь в настоящее время испытывают потребность в изделиях на основе термостойких керамических материалов, которые импортируются из стран ближнего и дальнего зарубежья (Россия, Украина, Япония). Причиной такого положения является недостаточное внимание, уделяемое производству технической керамики в республике, а также слабая степень изученности отечественных сырьевых материалов с целью их использования в строительной отрасли.

Изделия из термостойкой керамики (рис. 1) играют немаловажную роль в различных технологических процессах, в особенности при осуществлении высокотемпературной тепловой обработки. Это могут быть керамические элементы электрических и газовых печей: держатели нагревателей, ролики, термостойкие втулки и зажимы, а также футеровочные изделия, матрицы излучателей, лещадки, подложки и другие [1–5].

Подобные изделия широко используются на крупнейших предприятиях республики, выпускающих строительные и отделочные материалы (ОАО "Керамин", ОАО "Минский фарфоровый завод", ОАО "Березастройматериалы", ОАО "Гомельстекло" и др.). Значительная доля термостойких материалов используется также и в тяжелой промышленности (ОАО "МАЗ", ПРУП "Минский завод шестерен" и т. д.).

Некоторые предприятия, например ОАО "Белхудожкерамика", осуществляют производство термостойких керамических лещадок для своих потребностей. Однако это оборачивается большими издержками



Рис. 1. Изделия, полученные на основе опытных масс

для предприятия, связанными с закупками дорогостоящего сырья за пределами республики (каолина, огнеупорных глин, талька, глинозема), являющегося основным компонентом при производстве термостойкой керамики. Используемая же технология получения лещадок, по мнению авторов, малоэффективна и неэкономична, поскольку предусматривает способ получения изделий путем литья шликера в гипсовые формы, сушки полуфабриката изделия и его обжига в электрической печи. К недостаткам названной технологии следует отнести ее сложность, энергозатратность, значительное количество брака, образуемого на стадии получения полуфабриката при извлечении из форм, а также при обжиге. К перечисленным недостаткам следует добавить и отсутствие высокотемпературных обжигочных печей, что не позволяет получать температуру обжига изделий выше 1100 °С.

С целью модернизации производства керамических лещадок, на кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) разработаны технические решения, позволяющие существенно снизить энергозатраты, расходы на сырье, повысить эффективность и культуру производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Согласно проведенным исследованиям, наиболее эффективным при производстве термостойких материалов является кордиерит — магниевый алюмосиликат со стехиометрической формулой $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, обладающий рядом достоинств: малым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), достаточной прочностью, доступностью сырьевых компонентов для его производства.

Традиционно для получения подобной керамики используются каолины, огнеупорные глины, тальк, глинозем, как уже отмечалось, поставляемые из-за рубежа [6–9]. Кафедрой технологии стекла и керамики БГТУ проведены экспериментальные исследования с целью замены импортного сырья местным.

На первоначальном этапе работы изучались особенности формирования кордиерита в композициях, включающих различные глинистые компоненты: каолин Глуховецкий (Украина, месторождение "Глуховецкое"), глину ДН-0 (Украина, месторождение "Новорайское"), глину Туровскую (Беларусь, месторождение "Туровское") и глину Гайдуковку (Беларусь, месторождение "Гайдуковка"). В качестве магнийсодержащего компонента массы применяли тальк Олотский (Россия, месторождение "Олотское"), алюминийсодержащего — глинозем марки ГК. Следует отметить, что глины Туровская и Гайдуковка являются отечественными, причем первая относится к тугоплавкому, а вторая — к легкоплавкому виду глинистого сырья. Химический состав сырьевых материалов, использованных в проводимых опытных испытаниях, представлен в таблице 1.

Композиции подбирали таким образом, чтобы соотношения оксидов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 были близки к стехиометрическому составу кордиерита. Сырьевые материалы смешивали, измельчали в вибромельнице до удельной поверхности $13\,000\text{ см}^2/\text{г}$, затем увлажняли. Образцы получали методом полусухого прессования

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Материал	SiO_2	Al_2O_3	$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	ППП
Глинозем	—	99,99	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—
Каолин Глуховецкий	49,67	40,60	0,45	—	0,22	0,15	0,05	—	—	—	8,85
Глина ДН-0	53,11	30,95	1,09	1,93	0,55	1,04	0,72	—	1,33	0,08	9,20
Тальк Олотский	60,45	0,68	0,86	0,13	30,04	—	—	0,10	0,06	—	7,67
Глина Гайдуковка	56,08	13,85	4,51	8,19	2,63	3,76	0,84	—	—	—	10,14
Глина Туровская	69,04	14,96	3,38	1,08	0,39	0,57	0,23	—	0,77	—	9,59

при давлении прессования 30–35 МПа, высушивали при температуре 110 °С, затем обжигали в муфельной электрической печи при температуре 1000 °С–1300 °С по скоростному режиму термообработки 550 °С/ч. Время выдержки образцов в печи при максимальной температуре составляло 1 ч. У синтезированных образцов исследовали показатели спекания, ТКЛР, фазовый состав и механическую прочность на сжатие.

Результаты dilatометрических исследований образцов, выполненных из различных материалов, приведены на рис. 2.

Dilatометрические исследования образцов, синтезированных на основе рассматриваемых составов, свидетельствуют о том, что в области температур 1050 °С–1250 °С для некоторых из них характерно повышение значений ТКЛР, объясняемое, по мнению авторов, прежде всего присутствием в продуктах термообработки кристобалита, имеющего высокий коэффициент линейного расширения, который существенно влияет на общее поведение материала при его нагреве. Согласно данным рентгенофазового анализа, область существования кристобалита для образцов, полученных на основе каолина, находится в температурном интервале 1150 °С–1300 °С, на основе глины ДН-0 — ограничена температурным пределом (1150 ± 20) °С. Для образцов, синтезированных на основе глин Гайдуковка и Туровской (белорусских месторождений), рефлексы, характерные для кристобалита, не обнаружены. Температурная область начала формирования кордиерита для вышеперечисленных составов также различна.

Такое неодинаковое поведение образцов на основе опытных масс можно объяснить, прежде всего, влиянием минерального состава глинистых компонентов и, в первую очередь, содержанием гидрослюда и свободного кварца. Гидрослюда в ходе термообработки обеспечивает формирование расплава с высокой вязкостью, тем самым, повышая степень спекания образцов без их деформации. Кроме того, наличие жидкой фазы приводит к интенсификации диффузионных процессов переноса вещества, в результате которых ускоряются твердофазовые реакции, приводящие к формированию кордиерита.

Именно отсутствие легкоплавкой гидрослюда в составах на основе каолина тормозит процессы формирования кордиерита, а также спекания материала. Присутствие же свободного кварца способствует образованию кристобалита, что приводит к ухудшению термостойких свойств керамики. Проведенными исследованиями показано, что негативное влияние свободного кремнезе-

Таблица 2. Характеристика керамических материалов, синтезированных на основе различных глинистых составляющих

Свойство материала	Показатели
На основе каолина Глуховецкого	
Термостойкость (900 °С – вода), теплосмен	65–71
Механическая прочность (при изгибе), МПа	69,71
Химическая стойкость (к 1 н H ₂ SO ₄), %	98,90
Электросопротивление, Ом·см: при 100 °С при 600 °С	5,10 · 10 ¹² 3,80 · 10 ⁷
На основе глины ДН-0	
Термостойкость (900 °С – вода), теплосмен	118–122
Механическая прочность (при изгибе), МПа	70,18
Химическая стойкость (к 1 н H ₂ SO ₄), %	98,90
Электросопротивление, Ом·см: при 100 °С при 600 °С	2,04 · 10 ¹² 2,87 · 10 ⁷
На основе глины Гайдуковка	
Термостойкость (900 °С – вода), теплосмен	95–100
Механическая прочность (при изгибе), МПа	82,73
Химическая стойкость (к 1 н H ₂ SO ₄), %	98,00
Электросопротивление, Ом·см: при 100 °С при 600 °С	8,01 · 10 ¹¹ 3,82 · 10 ⁶
На основе глины Туровской	
Термостойкость (900 °С – вода), теплосмен	62–65
Механическая прочность (при изгибе), МПа	42,14
Химическая стойкость (к 1 н H ₂ SO ₄), %	98,50
Электросопротивление, Ом·см: при 100 °С при 600 °С	1,02 · 10 ¹² 4,90 · 10 ⁷

ма в кордиеритовых массах может быть нивелировано за счет гидрослюдистого компонента, примером чего служит поведение массы на основе глины Гайдуковка. Дело в том, что образование повышенного содержания расплава при обжиге подобных масс приводит к полному растворению в нем свободного кремнезема, обеспечивая снижение ТКЛР продуктов обжига.

Таким образом, кинетика кристаллизации кордиерита в значительной мере определяется содержанием гидрослюдистой составляющей. При этом температура появления кордиерита, фиксируемая рентгенофазовым анализом, соответствует: для каолинсодержащих масс — 1200 °С; для составов на основе глин: ДН-0 — 1150 °С, Туровской — 1050 °С, Гайдуковка — 1000 °С.

Следует отметить, что все опытные составы в области оптимальной температуры обжига наряду с кордиеритом

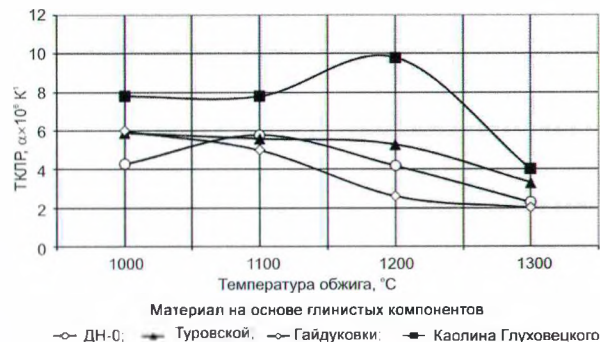


Рис. 2. Зависимость изменения ТКЛР от температуры обжига материала

ритом дополнительно содержат ряд кристаллических фаз: кристобалит, муллит, корунд, кварц, энстатит, наличие которых свидетельствует о неполной завершенности твердофазовых реакций в продуктах обжига. Особенно велико их содержание в массах на основе каолина и глины Туровской.

Свойства синтезированных материалов приведены в таблице 2.

ВЫВОДЫ

- 1 Данные рентгенофазового анализа, наряду с дилатометрическими исследованиями, показывают, что в композициях, не содержащих гидрослюду (каолин), а также имеющих значительное количество свободного кремнезема (глина Туровская), формирование кордиеритовой фазы затруднено, что приводит к малому выходу кордиерита в продуктах обжига, а процессы спекания протекают при повышенных температурах. В связи с чем, предпочтение следует отдавать составам, включающим глины ДН-0 и (или) Гайдуковка, в которых эти два процесса протекают достаточно интенсивно при пониженных температурах. Причем выход кордиерита достигает 70 % после обжига при температуре 1150 °С и выдержке при максимальной температуре 1 ч. Важным моментом при этом является то, что достаточно высокое содержание глинистых компонентов в опытных массах позволяет заменить трудоемкий способ получения изделий методом литья более технологичным — пластическим формованием (набивкой) или полусухим прессованием.
- 2 Приведенная выше технология получения термостойких изделий была апробирована в условиях ЗАО БСЗ "Атлант". Термостойкие кордиеритсодержащие изделия эксплуатируются на протяжении нескольких лет без каких-либо нареканий. Следует отметить, что использование предложенной технологии применительно к предприятию ОАО "Белхудожкерамика", позволит существенно снизить затраты на производство лещадок для обжиговых печей. Уменьшение расходов в этом случае достигается при использовании отечественных сырьевых материалов, сокращении брака при производстве и увеличении срока службы кордиеритсодержащих изделий, снижении энергозатрат при их сушке и обжиге.

- 3 Распространяя опыт производства термически стойкой керамики по разработанной технологии на предприятия строительного комплекса, можно утверждать, что ее внедрение окажет благотворное влияние на рентабельность производства в целом, позволит расширить сырьевую базу, а также снизить зависимость предприятий-производителей от поставщиков.

Кафедрой технологии стекла и керамики БГТУ накоплен достаточный опыт в получении термостойких материалов, а также проведен ряд практических исследований по использованию белорусских

глин различных месторождений для указанных целей. Полученные экспериментальные данные могут представлять интерес для предприятий строительного комплекса в качестве практического материала для налаживания производства термостойких изделий для собственного потребления с низким уровнем затрат. Кроме того, создаются предпосылки для выпуска термостойких керамических материалов различной конфигурации и назначения для других отраслей промышленности (автомобилестроение, тракторостроение, производство оборудования и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакумов, Г.Н. Кордиерит — перспективный керамический материал / Г.Н. Авакумов, А.А. Гусев. — Новосибирск: Наука, 1999. — 167 с.
2. Богодист, И.М. Керамика на основе кордиерита для изготовления химической аппаратуры / И.М. Богодист [и др.] // Стекло и керамика. — 1986. — № 1. — С. 23, 24.
3. Керамическая масса для изготовления огнеприпаса и способ изготовления огнеприпаса: а.с. 981292 СССР, МКИЗ С04 В 33/22 / Г.Д. Семченко, Л.Д. Зобина, В.Д. Иващенко, И.П. Рублевский, Н.М. Аксенова, Б.А. Морозов, И.С. Львова, Т.П. Смирнова; Харьковский политехн. ин-т им. В.И. Ленина. — № 2928666/29-33; заявл. 22.05.80; опубл. 15.12.82 // Бюл. № 46. — 5 с.
4. Мохорт, В.Н. Производство облепленных огнеупорных кордиеритовых плит / В.Н. Мохорт [и др.] // Стекло и керамика. — 1983. — № 1. — С. 21.
5. Седельникова, М.Б. Разработка и исследование кордиеритовых и анортитовых пигментов на основе топаза / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков, В.М. Неволин // Химия и химическая технология. — 2002. — Т. 45. — № 3. — С. 42.
6. Карклит, А.К. Огнеупоры из высокоглиноземистого сырья / А.К. Карклит, Л.А. Тихонова. — М.: Металлургия, 1974. — 152 с.
7. Yamuna, A. Kaoline-based cordierite for pollution control / A. Yamuna [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 65–73.
8. Зобина, Л.Д. Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al_2O_3 -содержащих компонентов / Л.Д. Зобина, Г.Д. Семченко, Р.А. Тарнопольская // Огнеупоры. — 1987. — № 2. — С. 24–27.
9. Радзиховский, Л.А. Кордиеритовые массы с муллитовым шамотом и корундом / Л.А. Радзиховский // Стекло и керамика. — 1982. — № 12. — С. 19–21.

Статья поступила в редакцию 12.03.2009.