

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

**В 2-х частях
Ч. 1**

**Тексты лекций для студентов специальности
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09
«Технология тонкой функциональной и строительной керамики»**

Минск 2014

УДК 666.6/.7(076.5)(075.8)

ББК 35.41я73

Д99

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

доцент кафедры «Технология бетона и строительные материалы»

Белорусского национального технического университета

кандидат технических наук

Г. Т. Широкий;

старший научный сотрудник ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

кандидат химических наук

Ю. В. Матрунчик

Дятлова, Е. М.

Д99 Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1 : тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики» / Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош. — Минск: БГТУ, 2014. — 224 с.

В текстах лекций освещены такие вопросы, как понятие керамики, номенклатура и классификация керамических материалов, строение керамики, характеристика применяемых видов сырья, свойства керамических изделий, способы подготовки керамических масс различного вида, методы формования полуфабриката изделий. Детально описаны свойства керамических изделий — физико-химические, механические, теплофизические, электрофизические и др.

Предназначено для студентов специализации «Технология тонкой функциональной и строительной керамики», может быть использовано специалистами, работающими в области технологии керамики и огнеупоров.

УДК 666.6/.7(076.5)(075.8)

ББК 35.41я73

© УО Белорусский государственный
технологический университет», 2014

© Дятлова Е. М., Климош Ю. А., 2014

1. ПОНЯТИЕ О КЕРАМИКЕ И КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Керамика — собирательное название широкой группы искусственных каменных материалов, получаемых формованием из глин с минеральными и органическими добавками с последующей сушкой и обжигом.

Слово «керамика» прочно и давно вошло в русский язык, однако следует отметить, что оно иностранного происхождения. Происхождение самого слова «керамика» имеет несколько версий. Согласно одной из них, слово «керамика» берет свое начало из Греции. Греческое слово «keramos» означает искусство изготовления изделий из глины, или глиняная посуда. В связи с этим под технологией керамики длительное время понимали науку о методах производства из глинистого сырья изделий с заданными свойствами. Но за последние годы это понятие получило более широкое толкование, так как стали широко применять и другое минеральное (неглинистое) сырье. И понятие технологии керамики получило толкование как науки о методах производства изделий из минерального сырья путем их формования, сушки и придания им камнеподобных свойств посредством спекания при высоких температурах. Более того, методы керамической технологии получили применение для изготовления некоторых деталей из металлических порошков, в связи с чем порошковую металлургию именуют часто металлокерамикой.

Керамические изделия издревле получали обжигом глин или их смесей с определенными минеральными добавками. Археологические раскопки показывают, что керамические изделия производятся человеком с эпохи неолита (8...3 тысячелетия до н. э.). Поскольку глины весьма распространены в природе, гончарное ремесло широко и часто независимо развивалось в различных частях света, относительно легко перенималось и распространялось. Этому способствовали также высокая прочность, долговечность и декоративность керамики.

Глины — это осадочные горные породы с преобладанием определенных минералов, которые по химическому составу являются гидроалюмосиликатами. Геологи различают около шестидесяти различных видов глин. Основными свойствами глин являются пластичность и огнеупорность. Порошок глины, затворенный водой, образует вязкое тесто, способное формоваться и сохранять приданную ему форму.

Обожженное при высоких температурах глинистое тесто приобретает твердость камня.

Первыми керамическими изделиями были хозяйственная посуда и емкости: тарелки и блюда, горшки, кувшины, амфоры и др., поскольку они имеют простую форму и более доступны в изготовлении. Значительно позднее стали изготавливать керамические строительные материалы — черепицу, облицовочные плиты и кирпич. В третьем тысячелетии до н. э. был изобретен гончарный круг. Это явилось важнейшим шагом в керамическом производстве, так как он позволил резко повысить производительность труда ремесленника и изготавливать посуду с гораздо более тонкими стенками. Вслед за изобретением гончарного круга для изготовления посуды типа тарелок стали применять шаблоны, что было следующим шагом в налаживании массового производства керамических изделий.

Керамика по сравнению с металлами, стеклом, деревом в наименьшей степени подвержена атмосферным воздействиям, и потому образцы древнейших керамических изделий дошли до наших дней в сравнительно хорошем состоянии и в большом количестве. Они дают важную информацию историкам и искусствоведам об уровне культуры народов и об уровне развития техники различных эпох.

Уже во втором тысячелетии до н. э. две крупные греческие цивилизации — островная (Крит) и континентальная (Микены) — имели очень высокий технический и художественный уровень керамического производства. Образцы микенского керамического искусства периода с X по VIII в. до н. э. содержали в себе зародыши будущего классического греческого искусства. По виду декора, которым украшались вазы и другие керамические изделия, этот период искусствоведы называют геометрическим. Его характерной чертой было лентообразное ритмическое расположение геометрических мотивов, в том числе и заимствованных из природы. В VII в. до н. э. керамика заняла важное место в совокупности памятников, которые, вместе взятые, мы воспринимаем как древнегреческое искусство. Этот период характеризуется образцами керамических изделий, сочетающих в себе высокий технический уровень и тонкий художественный вкус, выражающийся в разнообразии форм изделий и способах их декорирования. В это время уже произошло разделение труда и использовалась специализация в осуществлении последовательных производственных операций.

Керамические изделия широко представлены в быту и строительстве. Сегодня керамические материалы и изделия используют для

возведения стен (кирпич, камни керамические) и покрытий зданий (черепица), облицовки полов, стен, фасадов, кладки печей и дымовых труб, устройства канализации и дренажа, для санитарно-гигиенических и других целей. Посуда из фарфора и фаянса несмотря на жесткую конкуренцию с дешевой пластиковой посудой и тарой до сих пор остается наиболее распространенной и широко используемой. Исключительное богатство архитектурно-художественных возможностей керамики позволяет использовать ее для изготовления художественных изделий и архитектурной отделки зданий.

Развитие науки и техники, новых отраслей промышленности, таких как авиационная, космическая, ядерная энергетика, предъявляют все более жесткие требования к применяемым материалам.

В настоящее время востребованы принципиально новые высокопрочные, коррозионностойкие материалы с широким диапазоном технических характеристик, способные работать при высоких температурах, в агрессивных средах, в экстремальных условиях сверхвысоких давлений, сильных электрических полей, повышенной радиации и других нагрузок.

Такие материалы с уникальными свойствами получены на основе технической керамики. Это самое молодое направление в керамической технологии. Первые изделия технического назначения (керамические электроизоляторы) были изготовлены в начале 20 века. Активное развитие производство технической керамики получило в 50–60 годах прошлого века и в настоящее время стремительно совершенствуется и расширяется. Более 80% производства технической керамики приходится на долю двух стран — США и Японии, где ежегодно выделяются большие средства на проведение научных исследований в этом направлении и организацию выпуска новых технических материалов и изделий.

Трудно назвать какую-нибудь область техники или отрасль промышленности, где бы в настоящее время не применялась техническая керамика.

Техническая керамика используется для футеровки высокотемпературных установок, некоторые ее виды имеют огнеупорность около 4000°C.

Благодаря высоким показателям прочности, твердости, износостойкости изделия из технической керамики находят широкое применение в авиационной, космической, машиностроительной и других отраслях промышленности. Это лопасти турбин, сопла реактивных двигателей, антенные обтекатели ракет и обшивки космических ко-

раблей, детали двигателей внутреннего сгорания, режущий инструмент и другие изделия. Химическая устойчивость технической керамики делает ее независимой для производства реакторов, катализаторов, коррозионностойких деталей.

Прозрачная техническая керамика применяется для высокотемпературных оптических линз, лазерных устройств, электрооптических поляризаторов.

Керамика, как никакой другой материал, обладает широким диапазоном электрофизических характеристик, поэтому на основе технических керамических материалов изготавливаются конденсаторы, резисторы, подложки для интегральных схем, химические и физические датчики, пьезоэлементы, магнитные устройства и другие компоненты электронной техники.

В ядерной энергетике техническая керамика находит применение в качестве радиационной защиты, теплоотводящих элементов и даже ядерного топлива.

В последние годы керамика активно внедряется в медицину. Это фильтры для лекарственных препаратов, инертные и биоактивные керамические имплантаты для внутренних протезов в ортопедической и стоматологической практике.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ПО ЭКСПЛУАТАЦИОННО-ОТРАСЛЕВОМУ ПРИНЦИПУ

Единой общепринятой классификации, охватывающей все многочисленные виды керамики, нет. Керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: *грубую* и *тонкую*, которые отличаются размером зерен и пор керамического материала (черепка). Кроме того, различают *пористые* и *плотные* керамические материалы. У *пористой* керамики черепок в изломе тусклого землистого вида, легко впитывает воду, пористость его более 5%. *Плотные* материалы – белые или равномерно окрашенные, имеют спекшийся в изломе блестящий раковистый черепок, пористость которого не превышает 5%, не пропускают жидкости и газы.

По эксплуатационно-отраслевому принципу (по областям применения) керамика разделяется на *строительную*, *хозяйственно-бытовую*, *огнеупорную* и *техническую*.

При этом многие виды строительной керамики и огнеупоры относятся к классу грубых изделий, хозяйственно-бытовая, техническая и некоторые виды строительной керамики — к классу тонких изделий.

Строительная керамика включает производство грубозернистых и тонкозернистых изделий, а также неформованных материалов. Изготовление строительной керамики — это многотоннажное производство, в котором используют исключительно природное сырье — глины, кварцевые пески и др., а также отходы промышленности — шлаки, золы, отходы обогащения и дробления горных пород и т. д.

По конструктивному назначению керамические материалы и изделия строительного назначения разделяют на следующие группы:

- *стенные* (кирпич, камни керамические, стеновые блоки и панели из кирпича);
- для *перекрытий* (пустотелые камни, балки, панели перекрытия и покрытия из керамических камней);
- для *облицовки фасадов зданий* (кирпич и керамические лицевые камни, фасадные плитки, ковровая керамика и др.);
- для *внутренней облицовки* (глазурованные плитки, фризы и фансонные детали к ним, плитки для полов);

- *кровельные* (глиняная черепица, пазовая штампованная и ленточная, коньковая, плоская и волнистая ленточная и др.);
- *изделия для подземных коммуникаций* – трубы канализационные и дренажные;
- *санитарно-технические* (умывальники, унитазы, писсуары, смывные бачки и др.);
- *дорожные* (клинкерный мостовой кирпич, камни);
- *теплоизоляционные изделия* (пористо-пустотелые кирпичи и камни, диатомитовые изделия, перлитокерамика и др.);
- *заполнители для легких бетонов* (керамзит, аглопорит).

Стеновые изделия — одни из наиболее древних искусственных строительных материалов, их возраст — более 5 тыс. лет. Они широко применяется 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 250×120×65 и 250×120×88 мм. С целью улучшения теплоизоляционных свойств, снижения массы, расхода сырья и топлива кирпич и камни выпускаются со сквозными или несквозными пустотами. В настоящее время пустотность кирпича достигает 41%.

Водопоглощение кирпича и камней составляет 12–16%. Для производства стеновой керамики в качестве сырья используются преимущественно легко- и тугоплавкие глины, суглинки, а также глины с включением карбонатов, известняков и полевошпатовых пород.

Фасадная керамика — прекрасный облицовочный материал, имеющий хороший внешний вид, долговечность, невысокую стоимость. В строительстве наиболее экономична лицевая керамика (кирпич и камни), которая кроме конструктивных выполняет и декоративные функции. Фасадную керамику выпускают с естественно окрашенной лицевой поверхностью или двухслойной. Лицевая поверхность может быть покрыта глазурью, ангобом, оплавлена плазмой.

Изделия для подземных коммуникаций. 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 трубы предназначены для транспортировки сточных вод и жидких отходов производств в хозяйственных и промышленных канализационных сетях. Керамический черепок труб плотный (водопоглощение не более 9%), химически стойкий и выдерживает внутреннее гидравлическое давление не менее 0,2 МПа. Основное сырье — тугоплавкие или огнеупорные глины, в качестве отощителя используют шамот, полученный из тугоплавких глин.

Пористые заполнители. К пористым заполнителям относятся керамзит и алгопорит.

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 способа производства (подготовки массы) существуют сухой, пластический и шликерный методы.

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 и добавки угля, опилок, извести.

Керамическая плитка. Производство керамической плитки относится к тонкозернистой технологии. Она широко применяется в строительстве. В зависимости от назначения разделяется на плитки для настила полов, облицовки наружных частей зданий и сооружений, а также внутренней облицовки стен. Плитка для полов бывает разной конфигурации и размеров, их поверхность может быть гладкой, рифленой, орнаментированной, глазурованой. Разнообразны плитки по цвету — одноцветные и многоцветные, мраморовидные, гранитовидные, коврово-узорчатые. Плитка должны обладать высокой прочностью при изгибе, износостойкостью и низким водопоглощением. Керамическая плитка для полов типа грес (керамический гранит) обладают механической прочностью при изгибе более 50 МПа, морозостойкостью более 100 циклов.

Фасадная плитка предназначена для облицовки стен, цоколей, подземных переходов и т. п. Размеры, цвет, фактура поверхности разнообразны. Она должна иметь водопоглощение не более 5–8% и быть морозостойкими. Плитка для внутренней облицовки стен используется в жилых помещениях, торговых предприятиях, бассейнах, банях, производственных цехах, лабораториях, больницах и т. д. Она чрезвычайно разнообразна по размерам, формам, декору и отвечает требованиям современного дизайна помещений.

Хозяйственно-бытовая керамика – это изделия, полученные из тонкозернистых масс. Ее легко отличить по характеру излома (черепка). *Тонкую керамику*, в свою очередь, делят на пористую и плотную. К тонкой пористой керамике относят фаянс, полуфарфор, белую и цветную майолику, а к тонкой плотной керамике — фарфор.

Фарфор — важнейший и интереснейший керамический материал. Черепок его плотный, спекшийся, в изломе раковистый, просвечивающийся в тонком слое. Открытая пористость фарфора менее 0,5%, истинная — 3–5%. Он обладает высокой прочностью, устойчивостью к действию кислот и щелочей.

Наибольшее распространение получил хозяйственный фарфор. Он обладает высокой белизной и просвечиваемостью. В состав его входят чистые разновидности каолина, кварца, полевого шпата и небольшое количество пластичной глины, наиболее загрязненной красящими оксидами. Фарфор обжигают таким образом, чтобы часть сырьевой смеси расплавлялась при обжиге и при охлаждении застывала в стекловидном состоянии. В фарфоре содержится до 40–60% стекловидной фазы.

Фаянс — керамические изделия, имеющие плотный микропористый черепок (обычно белый) и 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.

Майолика и художественная керамика изготавливаются из естественно окрашенных легкоплавких глин, имеют различную окраску черепка с последующим декорированием глушеными глазурями (майолика), а также цветными глазурями. Водопоглощение изделий достигает до 15%. Температура обжига майолики составляет 950–1100°C, некоторых видов художественной керамики — 1000°C.

Огнеупорными (огнеупорами) называют изделия и неформованные материалы, применяемые для строительства и футеровки печей, топков и других теплотехнических установок, работающих в условиях высоких температур.

В отличие от других керамических материалов к огнеупорам предъявляется комплекс требований, обеспечивающих их надежную длительную работу в сложных условиях службы.

Кроме огнеупорности, которая должна быть выше 1580°C, они должны обладать химической и термической стойкостью, шлакоустойчивостью, высокой температурой начала деформации под нагрузкой, определенной величиной теплопроводности. При эксплуата-

ции на огнеупоры воздействует одновременно много факторов. В принципе не существует огнеупоров, сочетающих в равной мере все физико-технические свойства, необходимые для устойчивой службы в любых условиях. Поэтому производятся многочисленные разновидности огнеупоров. Для правильного выбора и эффективного использования огнеупоров в различных областях необходимо иметь четкое представление, с одной стороны, об их важнейших свойствах, а с другой — об условиях службы огнеупоров.

Все известные огнеупоры подразделяют по химико-минералогическому составу. Эта классификация является основной, другие классификационные признаки являются дополнительными и характеризуют отдельные свойства.

Техническая керамика — самый молодой класс керамики. Она развивается очень быстро, а широко ее применять стали 30–40 лет назад. Во-первых, это высокотемпературная керамика, которая применяется в лазерной технике, где температуры достигают 2500–3000°C. Этот класс керамики изготавливается из чистых оксидов, некислородных соединений (нитрид бора, карбиды кремния и титана). Исходными компонентами для производства технической керамики являются чистые оксиды, которые подвергают, как правило, прокаливанию с целью стабилизации фазового состава, улетучивания влаги и легкоплавких примесей. Существует керамика с температурой плавления около 4000°C, твердостью по шкале Мооса более 9. Она применяется в ракетной и космической промышленности (лопатки и сопла реактивных двигателей, элементы корпуса космических кораблей и др.).

Существует керамика с различным диапазоном электрофизических характеристик. По этому диапазону с керамикой не может сравниться ни один материал: среди керамики можно найти проводники, полупроводники, изоляторы и диэлектрики, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и даже сверхпроводники. Из керамики изготавливаются электрические конденсаторы, пьезоэлементы (зажигалки и др.).

Техническая керамика классифицируется по химико-минералогическому 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,

воластонитовая керамика составляют класс материалов на основе силикатов и алюмосиликатов, которые применяются в электронике, радио- и электротехнике, вакуумной технике.

Керамика на основе диоксида титана, титанатов, цирконатов, ниобатов и их соединений с пьезоэлектрическими свойствами применяется в радиотехнике и электронике, конденсаторной технике для получения пьезоэлементов в устройствах преобразования энергии.

Следует отдельно выделить *керамические материалы медицинского назначения* — биоинертная и биоактивная керамика, которая применяется для фильтрации крови, вакцин, в качестве заменителя суставов в стоматологии и ортопедии. Биоактивная керамика имеет совместимость с костной тканью и может срастаться с костью, благодаря чему нашла незаменимое применение в челюстно-лицевой хирургии.

Керамическая промышленность Республики Беларусь развита достаточно хорошо. В республике имеется около 30 предприятий как крупных, так и малотоннажных. В каждом областном и практически в каждом крупном районном центре изготавливаются керамический кирпич, камни, бытовая керамика. Так, наиболее крупными производителями керамического кирпича являются ОАО «Керамика», ОАО «Брестский КСМ», ОАО «Радосшковичский керамический завод», ОАО «Минский завод строительных материалов», ОАО «Керамин», ОАО «Обольский керамический завод» и др. Керамическую плитку для полов и облицовки стен производят на ОАО «Керамин», ОАО «Березастройматериалы» и ОАО «Брестский КСМ». Фасадную облицовочную керамику выпускают на заводе облицовочной и фасадной керамики «Горынь».

Санитарные керамические изделия производятся на ОАО «Керамин», а дренажные трубы в Витебске на ОАО «Керамика». Печные изразцы производят в Волковыске, Вилейке и Бресте. Аглопорит и керамзит выпускают на ОАО «Минский завод строительных материалов», ОАО «Новолукомльский завод керамзитового гравия», «Петриковский керамзитовый завод».

В республике выпускают фарфор на ОАО «Добрушский фарфоровый завод». Очень хорошо развито производство майоликовых и гончарных изделий. Так, наиболее крупными производителями являются ОАО «Белхудожкерамика», «Ивенецкий завод художественной керамики», «Борисовский комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко», имеется также много инди-

видуальных предпринимателей и мастерских в Пинске, Барановичах, Минске, Гродно и других городах, изготавливающих художественную керамику.

На ряде предприятий республики осуществляется выпуск для собственных нужд огнеупорных изделий — капселей, огнеупорного припаса, лещадок и др.

В Березе изготавливают минеральную вату, в Клецке — электро-технический фарфор (чехлы термодар, вилки, розетки и др.). Техническая керамика радиотехнического назначения (конденсаторы, позисторы, пьезоэлементы и др.) производится на ОАО «Витебский завод радиодеталей «Монолит», ОАО «Интеграл» и др.

3. СТРОЕНИЕ КЕРАМИКИ

Применение различных видов керамики предопределяется совокупностью их свойств — механических, теплофизических, электрофизических, химических и других. В свою очередь, свойства зависят от химического и минерального состава сырья, а также (иногда в решающей степени) от структуры керамики, определяемой технологией, то есть характером подготовки компонентов и масс, методами формования, параметрами термической обработки. Таким образом, имеется четкая взаимосвязь в цепочке *сырье — технология — структура — свойства — применение*. Практически все керамические материалы по строению являются сложными системами, состоящими из кристаллической, стекловидной и газовой фаз.

Кристаллическая фаза определяет фазовый состав и группу материалов. В структуре может быть либо одна, либо несколько кристаллических фаз в тех или иных соотношениях. Именно кристаллическая фаза обеспечивает основные эксплуатационные свойства материалов. Ее содержание может варьироваться в широких пределах. Так, есть виды керамики, в которых структура практически полностью представлена кристаллической фазой.

Стекловидная фаза в керамических материалах находится в виде прослоек между кристаллическими составляющими или обособленных микрообластей и выполняет цементирующую роль. Количество и состав стеклофазы обусловлены наличием примесей и вводимыми в состав массы плавнями. Например, некоторые виды технической керамики содержат менее 1% стеклофазы, а стеатит и фарфор — 35–60%. Стекловидная фаза по своему строению ближе к аморфному веществу, она рентгеноаморфна.

Газовая фаза представляет собой воздух и другие газы, содержащиеся в порах материала. Исходя из содержания газовой фазы керамические материалы делятся на пористые и спекшиеся. Содержание газовой фазы в зависимости от вида керамики меняется в широких пределах: так, для спекшихся изделий ее количество составляет 0,5–3%, для теплоизоляционных — до 80–85%.

Под строением понимают количественное соотношение и взаимное пространственное расположение различных структурных элементов керамики, которыми могут быть зерна, волокна, кристаллические, стекловидные и аморфные образования, а также поры, находящиеся как между, так и внутри других структурных элементов.

Обычно различают макроструктуру, называемую также текстурой, и микроструктуру, между которыми в принципе нет четкой границы.

Макроструктура практически характеризует то, что различимо невооруженным глазом или при небольшом увеличении, получаемом, к примеру, с помощью бинокулярной лупы. При этом можно различить крупные зерна наполнителя, раковины и крупные поры, выплавки и заметные трещины; можно оценить также ориентировочно степень равномерности смешивания компонентов, качество прессования, наличие перепрессовочных трещин, дефектов полуфабриката при холодном и горячем шликерном литье, размеры газовых ячеек в пенокерамике, распределение выгорающих добавок при изготовлении теплоизоляционных и фильтрующих изделий и т. п.

Микроструктура характеризует все то, что можно рассмотреть при значительном увеличении с использованием микроскопа и других видов инструментальной диагностики. Единого подхода к этой области нет, отсутствуют и соответствующие стандарты. По существу каждый исследователь, в зависимости от характера строения изучаемого объекта и поставленной задачи (что необходимо рассмотреть и оценить), выбирает методы исследования, приборы, препараты для изучения и степень увеличения. Последняя может изменяться от десятков до десятков тысяч раз, то есть на несколько порядков. Естественно, чем больше степень увеличения, тем меньше размеры видимых и поддающихся идентифицированию объектов структуры керамики. В связи с этим К. К. Стрелов предлагает выделить несколько характерных порядков (масштабов) микроструктуры.

Микроструктуру первого порядка можно оценить при увеличении в 25–40 раз, которое позволяет рассмотреть зерна, связку и относительно крупные поры, оценить величину, форму минеральных агрегатов и пор, их взаимное расположение и количественное соотношение.

Микроструктуру второго порядка можно оценить при увеличении в 70–400 раз, которое позволяет рассмотреть строение собственно зерен и связки, распределение кристаллов и стекловидной фазы в отдельных агрегатах, расположение пор внутри зерен, форму и размеры кристаллов, кривизну их граней, сфероидизацию пор, характер дислокационных структур, показатели преломления и т. п. Обычно структура второго порядка является объектом классического петрографического анализа с использованием обычных микроскопов.

Микроструктуру третьего порядка оценивают при увеличении в 500–1000 раз, позволяющем рассмотреть внутреннее строение кристаллов, внутрикристаллическую пористость, степень разориентировки

кристаллов, трещины спайности, дислокации и другие дефекты кристаллического строения; можно оценить такие процессы, как образование и распад твердых растворов, спекание, диссоциацию, окисление, химические и фазовые превращения, старение и другие явления.

Микроструктуру первого и второго порядков обычно оценивают в проходящем свете па тонких шлифах толщиной 0,015–0,030 мм, достоинством которых является возможность оценки оптических констант присутствующих фаз и на этой основе их идентификацию, а также на полированных до зеркальности шлифах в отраженном свете с использованием металлографического микроскопа. При этом можно наблюдать различия в рельефе и в отражательной способности отдельных фаз, особенно после соответствующего химического травления подобранными для каждого метода реагентами. Выбор препарата для исследования определяется характером объекта, его твердостью, размерами кристаллов и многими другими обстоятельствами. Подготовка шлифов является сложной ответственной операцией и требует определенных навыков.

Еще более тонкие детали микроструктуры керамических объектов можно рассмотреть с помощью электронных микроскопов, разрешающая способность которых значительно выше, чем у оптических. При увеличении в десятки тысяч раз удается различать очень мелкие объекты, их размер, форму, границы, однако нельзя определить оптические константы, что затрудняет диагностику кристаллов и других минеральных фаз.

Поэтому целесообразно сочетать микроскопические методы анализа с рентгеновскими и спектральными. Внедрение в практику исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного методов существенно расширило возможности изучения фаз, обладающих кристаллическим строением. При этом можно идентифицировать сверхвысоккодисперсные объекты размером до 0,010–0,001 мкм, определять параметры кристаллических решеток, оценивать характер образующихся твердых растворов и т. п.

Что касается особо тонкой структуры на атомно-молекулярном уровне (дефекты решеток, типы химической связи и т. п.), то для ее оценки применяют такие методы, как инфракрасная спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс, электронно-парамагнитный резонанс и некоторые другие.

Конкретная реальная структура и фазовый состав различных видов керамики строительного, хозяйственного, технического, огнеупорного, теплоизоляционного и другого назначения описаны в соот-

ветствующих технологических разделах книги. В рамках данной темы ниже рассмотрены лишь принципиальные особенности макро- и микроструктуры керамики безотносительно к химическому составу и назначению.

По строению все керамические изделия можно разделить на два класса: грубокерамические и тонкокерамические. К первому классу относится большая часть материалов строительного назначения, промышленные огнеупоры, некоторые виды теплоизоляционных и фильтрующих материалов, абразивы. Ко второму классу относится большая часть хозяйственной керамики (посуда), санитарно-технические изделия, плитки облицовочные и для полов, практически вся техническая керамика, включая электротехнический фарфор, многие кислотоупорные изделия, машиностроительная и конструкционная керамика, биокерамика и др.

В грубой керамике неоднородность строения видна при визуальном осмотре без увеличения; можно легко обнаружить крупные зерна, поры, хорошо различима многофазность, мелкие трещины, разная окраска отдельных фаз, наличие рельефа, шероховатость поверхности.

В большинстве случаев технология грубокерамических изделий, например в многошамотных огнеупорах, предусматривает преднамеренное введение в исходную массу зерен заполнителя, в том числе крупных, размером до 3–5 мм, общее содержание которого может достигать 80–85%. Цель введения зернистого заполнителя многопланова: повышение плотности заготовки, снижение усадки в сушке и обжиге, получение крупногабаритных изделий с четкими гранями и ребрами, облегчение бездефектного обжига, повышение термической стойкости и др.

При введении зерен заполнителя получают изделия зернистого строения. Этот прием позволяет путем рационального выбора размера и соотношения отдельных фракций, давления прессования и других технологических параметров получить уже в ходе прессования или вибролитья наиболее плотную упаковку частиц дисперсной системы и соответственно высокую плотность обожженных изделий с пористостью до 12–15%. Однако при введении зерен заполнителя ни высоким давлением прессования, ни режимом обжига нельзя добиться полного уплотнения до нулевой открытой пористости, так как этому препятствует скелет из контактирующих зерен заполнителя. Более того, находящаяся в промежутках между зернами тонкозернистая (связующая) часть шихты в обжиге спекается, претерпевает усадку, что ведет к ее отрыву от зерен заполнителя и созданию дополнительных

пор и микротрещин. Таким образом, грубозернистые изделия с наполнителем всегда остаются пористыми и не полностью спекшимися, их пористость лежит в пределах от 12–15% до 25–30%.

В то же время следует отметить, что структура собственно зерен наполнителя и связующих участков может быть тонкозернистой, часто беспористой, полностью спекшейся. Их состав в ряде изделий может быть очень сложным, состоять из нескольких кристаллических фаз и стеклофазы, при этом размеры кристаллов могут быть столь мелкими, что их можно обнаружить только при очень большом увеличении.

Что касается грубозернистых изделий строительного назначения, то в шихту при их изготовлении редко вводят специальный зернистый наполнитель. Эту роль выполняют природные материалы, отходы промышленности, а также присутствующие в исходном глинистом сырье грубые примеси кварца, полевого шпата, слюды и других минералов, которые, однако, не создают скелет, а вкраплены в основную остеклованную тонкозернистую массу, образующуюся в обжиге из глины и присутствующих высокодисперсных примесей.

В изделиях строительной керамики иногда преднамеренно создают высокую пористость за счет низкой температуры обжига для получения облегченных материалов, обладающих высокой звуко- и теплоизоляционной способностью.

В изделиях абразивного назначения роль зернистого наполнителя играют собственно зерна абразивного материала (корунд, карбид кремния и др.), которые скрепляются в ходе термообработки керамическими связками или металлами, а также полимерными материалами. При этом в изделиях имеется значительная пористость.

Примерно на таком же принципе основано изготовление фильтрующей керамики. Зерна наполнителя (шамот, кварцевый песок), величиной и содержанием которых регулируют размер пор и проницаемость, связывают при термообработке глинистой составляющей либо жидкими связующими типа растворимого стекла, алюмо- и хромофосфатов.

В отличие от грубокерамических изделий в тонкой керамике дискретность строения невооруженным глазом обнаружить нельзя, даже при наличии заметной пористости, например в фаянсе, так как размер пор обычно очень мал.

Характерной особенностью технологии тонкокерамических изделий является использование в качестве исходных компонентов, как правило, размером <60 мкм (проход через сито № 006, что соответствует $10\,000$ отв./см²) при наличии значительного количества частиц

размером <1 мкм, а при использовании химических методов подготовки — частиц размером порядка десятых и сотых долей микрометра (нанотонких).

Мелкие исходные смеси и определяют образование тонкозернистой структуры в ходе формования, при этом присутствующие многочисленные поры по размерам заметно уступают исходным зернам. В процессе термической обработки, в зависимости от химической и минеральной природы исходных материалов, а также режима обжига первичная структура, заложенная при формовании, может претерпевать различные и притом весьма существенные изменения.

Тонкокерамические изделия отличаются большим разнообразием. Обобщенно можно выделить несколько характерных типов структур керамики: 1) монолитная спеченная, в идеале с теоретической плотностью, однофазная; 2) монолитная спеченная обычно с небольшой закрытой пористостью, многофазная; 3) не полностью спеченная с заметной пористостью, однофазная или многофазная, 4) ячеистая, пустотно-спекшаяся или неспекшаяся, однофазная или многофазная; волокнистая.

К разновидности 1 относятся керамические изделия на основе тонких порошков, уплотняющихся по механизму твердофазного спекания, например, из чистых оксидов и некоторых бескислородных соединений. При оптимальных технологических параметрах в ходе обжига образуется монолитный беспористый однофазный материал с плотностью, близкой к теоретической. В худшем случае сохраняется небольшая закрытая пористость непосредственно внутри кристаллов, размер которых можно регулировать различными приемами. Строение подобной керамики характеризуют обычно ограниченным числом параметров: относительной плотностью, размером и формой кристаллов, оцениваемой по микрофотографии полированного шлифа.

К разновидности 2 относятся многочисленные типы керамики, получаемые из нескольких видов сырья и уплотняемых преимущественно по механизму жидкофазного спекания. Это различные изделия хозяйственного, санитарного и электротехнического фарфора; электроизоляционная керамика на основе стеатита, форстерита, кордиерита; высокоглиноземистая керамика различного назначения. Указанные материалы обычно имеют нулевое водопоглощение, содержат 2–5% закрытых пор и состоят из одной или нескольких кристаллических фаз и стекловидной фазы.

Для характеристики микроструктуры такой керамики требуется значительно больше параметров. Кроме показателей плотности

и пористости необходимо указать наименование кристаллических фаз, их содержание, размеры и форму кристаллов, соотношение кристаллических фаз и стекла, показатели преломления. Особое внимание уделяется стекловидной фазе, поскольку она оказывает существенное влияние на все свойства керамики. Поэтому приходится использовать многочисленные методы анализа — в первую очередь петрографию с использованием прозрачных шлифов, рентгенографию, а также электронную микроскопию, поскольку размеры кристаллических образований часто ниже разрешающей способности оптических микроскопов.

К разновидности 3 относятся керамические изделия, которые плохо спекаются, например, из-за слабого развития диффузионных процессов (некоторые нитриды, карбиды и другие соединения с ковалентным типом связи). В такой керамике после обжига сохраняется значительная пористость. Примером может служить реакционно-спекшаяся керамика на основе нитрида и оксинитрида кремния, кварцевая керамика и ряд других материалов.

Пористость может сохраняться также из-за недостаточности жидкой фазы для получения плотного материала, что имеет место, например, при изготовлении фаянсовых, полуфарфоровых и других подобных изделий. Иногда преднамеренно соответствующими приемами сохраняют пористость в готовых изделиях для получения определенных необходимых свойств, например, при изготовлении носителей катализаторов, матриц для пропитки электролитами и т. п.

Такого рода керамика может быть однофазной и многофазной. Для характеристики ее микроструктуры наряду с вышеуказанными сведениями о фазовом составе и плотности часто необходимо более полно оценивать поровую структуру (величину пористости, размер и распределение пор по размерам, газопроницаемость и др.), о чем будет сказано ниже.

К разновидности 4 относится полученная разными методами ячеистая керамика разной плотности. В зависимости от спекаемости исходного сырья такого рода изделия могут быть: 1) пустотно-спекшимися, т. е. имеющими сравнительно крупные обычно сферические пустоты, образованные введением газообразователей, и спеченный каркас вокруг газовых ячеек; 2) то же, но с неспеченным каркасом, содержащим многочисленные поры обычных размеров. У первых в зависимости от соотношения твердой и газовой фазы часть пустот может быть полностью закрытой, изолированной друг от друга и внешней среды.

Для изделий такого рода наряду с характеристикой фазового состава обычно дается подробное описание макроструктуры, т. е. пористости, размера и распределения по размерам крупных пустот, про-

нищаемости, а также микроструктуры собственно ячеистого каркаса, т. е. размер и габариты кристаллов, которые иногда принимают причудливые формы, повторяя конфигурацию пор.

В качестве примера рассмотрим строение (текстуру и микроструктуру) некоторых керамических материалов.

Микроструктура тонкокаменных материалов (фарфор, фаянс), в состав которых входят глинистые вещества, кварц, полевошпатовые породы — это оплавленные зерна кварца и кристаллы муллита, распределенные в стеклофазе полевошпатового состава. Количественное соотношение между структурными составляющими колеблется: у фарфора содержится около 50% стеклофазы, что придает ему уникальное свойство просвечиваемости, у фаянса это количество составляет 5–10%. По текстуре эта керамика относится к тонкозернистой.

В процессе термической обработки сырьевых материалов в фарфоровом черепке происходит ряд изменений, и высокое качество изделий определяется следующими условиями: механически прочные изделия должны содержать стекломуллитовую основу; крупнокристаллические скопления должны отсутствовать; содержание остаточных зерен кварца должно быть минимальным; без наличия крупных кристаллов; должно содержаться минимальное количество мелких изолированных пор; ветвистые и цепочечные поры нежелательны.

Электроизоляционная керамика на основе стеатита, форстерита, кордиерита, высокоглиноземистая керамика различного назначения имеют водопоглощение от 0 до 5%, небольшую пористость и состоят из одной или нескольких кристаллических фаз и стекловидной фазы.

Для характеристики микроструктуры такой керамики требуется значительно больше параметров. Кроме показателей плотности и пористости необходимо указать наименование кристаллических фаз, их содержание, размеры и форму кристаллов, соотношение кристаллических фаз и стекла, показатели преломления. Особое внимание уделяется стекловидной фазе, поскольку она оказывает существенное влияние на все свойства керамики. Поэтому приходится использовать многочисленные методы анализа — в первую очередь петрографию с использованием прозрачных шлифов, рентгенографию, а также электронную микроскопию, поскольку размеры кристаллических образований часто ниже разрешающей способности оптических микроскопов.

Грубая строительная керамика, которая изготавливается преимущественно из легкоплавких глин с небольшими добавками различного назначения, по текстуре относится к грубозернистым материалам из-за большого размера зерен и пор.

Мелкозернистая же текстура характерна для облицовочной керамики, изготовленной из этих же глин путем их тонкого помола.

Местные легкоплавкие гидрослюдистые глины содержат, как правило, вермикулит, монтмориллонит, каолинит, хлорит, и более крупные примеси: полевой шпат, кварц, рутил, гидроксиды железа и другие включения, в том числе карбонатные и органические.

Микроструктура керамики, изготовленной из указанного 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 1100°C; черепок после обжига значительно уплотняется, меняется характер пор.

Для пористых заполнителей — керамзита и аглопорита — применяются легкоплавкие глинистые породы (лесс, суглинок, сланцы глинистые) 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.

Микротекстура аглопорита и керамзита 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.

Текстура огнеупоров может быть тонко- и грубозернистой в зависимости от состава и технологии производства. Их микроструктура — минералы с определенным размером кристаллов, соединенные связкой соответствующего состава. При этом должно обеспечиваться минимальное количество стекловидной фазы.

Для динасовых огнеупоров, содержащих более 93% кремнезема, основными минералами являются остаточный кварц, тридимит, кристобалит, высококремнеземистая стеклофаза и незначительное количество примесей.

Для шамотных огнеупоров, в которых в процессе обжига образуется муллит и одновременно кристобалит (из несвязанного кремнезема), эти образования погружены в аморфное, промежуточное слабо-раскристаллизованное вещество, в котором встречаются также отдельные зерна кварца.

В связи с разработкой многочисленных новых, в том числе композиционных керамических материалов (керметов, волокнистых и др.), получены изделия со структурами, отличающимися от вышеописанных, например слоистыми, слоисто-гранульными и др.

4. СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Пригодность различных видов керамики для службы в тех или иных условиях предопределяется совокупностью ее свойств. Так как отдельные виды керамики предназначены для службы в определенных отличных от других условиях, то и каждая из этих разновидностей характеризуется совокупностью своих специфических свойств. С другой стороны, пригодность для службы одного вида керамики не может быть оценена каким-либо одним общим свойством. Так, даже наиболее простой вид керамики — строительный кирпич — оценивается рядом свойств, например, пористостью, прочностью, морозостойкостью, точностью формы и размеров и т. д. Чем сложнее область службы какой-либо разновидности керамики, тем более сложен и многочислен комплекс предъявленных к ней требований. Так, например, огнеупоры, которые являются строительным материалом для кладки различных промышленных печей, должны иметь ряд технических свойств, касающихся главным образом способности выдерживать высокие температуры, сочетающиеся с механическими и химическими воздействиями. То же касается и других разновидностей керамики. Особенно сложен комплекс свойств, который предъявляется к некоторым разновидностям технической керамики, предназначенной для службы в современной электронике.

Важнейшие свойства, которыми в той или иной мере должны обладать различные виды керамики, можно подразделить на следующие группы: плотность, пористость и проницаемость, прочность механическая, термомеханические, теплофизические, термические, химические, электрофизические и магнитные свойства, точность формы и размеров.

Керамические материалы, особенно технического назначения, должны обладать расширенным диапазоном свойств, включая такие специфические характеристики, как вакуумплотность, радиационная устойчивость, магнитная восприимчивость и др.

4.1. Плотность, пористость, водопоглощение

Пористость. Поры являются важной и за редким исключением почти неизбежной составляющей структуры большинства керамических изделий. Они оказывают непропорционально большое и, как правило, отрицательное влияние на основные свойства плотной

керамики — механические, в том числе при высоких температурах, теплофизические, электрофизические, деформационные, резко снижают шлакоустойчивость, повышают окисляемость, увеличивают испарение и т. д.

И наоборот, поры сообщают теплоизоляционным и проницаемым изделиям те специфические свойства, которые необходимы для их эффективного практического использования.

Поэтому газовой фазе керамики уделяется особое внимание, с учетом того, что пористость и ее изменение в ходе термической обработки являются важнейшим показателем прохождения и конечных результатов такого процесса, как спекание.

Пористость в керамике может изменяться в очень широких пределах и составляет максимально в вакуумплотных изделиях сотые доли процента, в тонкозернистых спекшихся, например фарфоре, до 4–8%, в грубозернистых, например огнеупорах, до 25–30%, в фильтрах — до 35–40%, в теплоизоляционных и теплозащитных — до 85–95%.

Для поведения керамики при эксплуатации значение имеет не только общая (истинная) пористость, но и форма пор, их связь между собой и с окружающей средой, поскольку в различных процессах при использовании керамики участвуют очень часто все поры, например в теплопередаче, а иногда лишь некоторые категории пор, например в фильтрации, адсорбции, испарении, при пропитке шлаками и другими расплавами, при замерзании жидкости и т. д. Поэтому оценка общей пористости является важной, но недостаточной характеристикой строения керамики. В имеющейся специальной литературе применительно к конкретным процессам предложены различные классификации пор и методы их определения. Рассмотрим важнейшие из них.

Пористость подразделяют на общую, открытую и закрытую. Общая (истинная) пористость ($\Pi_{и}$) — это суммарный объем всех пор, выраженный в процентах к общему объему материала или в долях единицы ($\Pi_{и} = 1 - \rho_{отн}$), где $\rho_{отн}$ — относительная плотность материала, равная отношению средней кажущейся плотности к его истинной плотности: ($\rho_{ср} / \rho_{и}$); среднюю плотность определяют гидростатическим взвешиванием, истинную — пикнометрическим методом.

Открытая пористость ($\Pi_{о}$) — это объем пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала; ее определяют после пропитки жидкостью гидростатическим взвешиванием. Закрытая пористость ($\Pi_{з}$) недоступна для пропитки, ее определяют как разность между истинной и открытой пористостью ($\Pi_{з} = \Pi_{и} - \Pi_{о}$).

Открытую пористость подразделяют на капиллярную и некапиллярную (тупиковую). Капиллярная, в свою очередь, может быть проницаемой для протекания различных флюидов, ее обычно называют эффективной и непроницаемой. Тупиковые поры, не участвуя в процессах фильтрации, могут быть активными в процессах адсорбции, например в носителях катализаторов. Иногда поры, крупнее определенного размера, называют канальными по отношению к данному конкретному флюиду, который может в них протекать. Например, по отношению к металлургическим шлакам это поры крупнее 5 мкм. В некоторых специальных материалах определяют и другие параметры — фактор лабиринта, коэффициент извилистости и ряд других величин.

Важной характеристикой строения керамики является размер пор и распределение пор по размерам. Имеется много различных экспериментальных и расчетных методик для оценки этих величин. Данные методы могут быть прямыми и косвенными. Непосредственно размер пор на шлифах можно определять, если поры имеют четкую, например сферическую, форму, однако при этом ошибки в оценке могут быть связаны с тем, что плоскостью шлифа поры могут рассекаться на различных расстояниях от их центра.

Для оценки размера максимальных пор, имеющего значение при использовании керамики в качестве фильтра, пользуются методом выдавливания сжатым воздухом жидкости, пропитывающей образец.

Приблизительная оценка поровой структуры может быть произведена определением среднего размера пор D_{cp} , рассчитываемого по экспериментальным величинам открытой пористости (Π_0) и коэффициента газопроницаемости (K) ($D_{cp} \sim 56,4(K / \Pi_0)^{1/2}$).

Наиболее полную и объективную характеристику поровой структуры дают интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по их размерам. Интегральные показывают суммарный объем пор от максимального (или минимального) до данного, а дифференциальные — объемную долю пор определенного размера. Наиболее универсальным для этого является метод ртутной порометрии, основанный на вдавливании ртути в поры образца под давлением. Естественно, что закрытые поры в керамике этим методом не определяются. Аналогичные результаты дает предложенный сравнительно недавно метод контактной эталонной порометрии, не связанный с использованием высоких давлений и токсичной ртути, основанный на явлении капиллярного равновесия находящихся между собой в контакте пористых тел.

Всеми указанными методами установлено, что размеры пор в керамике могут изменяться в очень широких пределах — от десятков нанометров до долей миллиметров, а в ячеистой пористой керамике — до нескольких миллиметров. По небесспорной классификации, предложенной К. К. Стреловым, поры размером $>10^{-1}$ см именуется некапиллярными, размером $10^{-1}-10^{-5}$ см — капиллярами I рода, размером $10^{-4}-10^{-6}$ см — капиллярами II рода, а менее этой величины — тонкими капиллярами.

Размеры пор и их расположение зависят от вида керамики. В ультраплотной, например прозрачной, керамике поры практически отсутствуют, в плотной керамике, где нет открытых пор, мелкие изолированные газовые включения располагаются непосредственно внутри кристаллов либо в стеклофазе. В керамике зернистого строения мелкие поры располагаются внутри зерен наполнителя и в связующих участках, а относительно крупные — в промежутках между зёрнами наполнителя и связкой. В высокопористой керамике с ячеистой структурой мелкие поры располагаются в перемычках, а крупные сферические пустоты между перемычками.

В зависимости от взаимного расположения пор и твердых составляющих структура керамики может быть с непрерывной твердой фазой, с непрерывной газовой фазой либо иметь промежуточный характер.

При оценке таких явлений в керамике, как адсорбция, испарение, окисление и другие, значение имеет удельная поверхность пор, отнесенная к единице массы или объема материала. Ее обычно оценивают адсорбционными методами, в частности низкотемпературной адсорбцией азота (так называемый метод БЭТ).

К структурным характеристикам керамических изделий, содержащих открытые поры, относится также проницаемость для газов и жидкостей, оцениваемая коэффициентом, показывающим, какое количество флюида протекает в единицу времени через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с двух сторон испытываемого образца.

Важным физическим свойством керамики является ее плотность, представляющая отношение массы тела к занимаемому объему.

Масса — это совокупность материальных частиц (атомов, молекул, ионов), содержащихся в данном теле. Масса обладает определенным объемом, т. е. занимает часть пространства. Она постоянна для данного вещества и не зависит от скорости его движения и положения в пространстве. Тела одинакового объема, состоящие из различных веществ, имеют неодинаковую массу. Для характеристики различий

в массе веществ, имеющих одинаковый объем, введено понятие плотности. Плотность подразделяется на истинную и кажущуюся.

Истинная плотность — отношение массы к объему материала в абсолютно плотном состоянии, т. е. без пор и пустот. Чтобы определить истинную плотность $\rho_{и}$ (кг/м³, г/см³), необходимо массу материала (образца) m (кг, г) разделить на абсолютный объем V (м³, см³), занимаемый самим материалом (без пор). Единицы измерения плотности в системе СИ — (килограмм/метр кубический), в системе СГС — (грамм/сантиметр кубический) (1 г/см³ = 10³ кг/м³).

Однако большинство материалов имеют поры, поэтому у них кажущаяся плотность всегда ниже истинной плотности.

Кажущаяся плотность — это физическая величина, определяемая отношением массы образца материала ко всему занимаемому им объему, включая имеющиеся в нем поры и пустоты. Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ (кг/м³, г/см³) вычисляется по формуле

$$\rho_{каж} = m / V,$$

где m — масса материала в естественном состоянии; V — объем материала в естественном состоянии, или

$$\rho_{каж} = (m \cdot \rho_{ж}) / (m_1 - m_2),$$

где $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³; m , m_1 и m_2 — масса сухого, насыщенного жидкостью образца при взвешивании на воздухе и погруженного в жидкость соответственно, кг.

Кажущаяся плотность не является величиной постоянной — она изменяется в зависимости от пористости материала. Например, теплоизоляционные керамические материалы можно получить с различной плотностью (от 180 до 2000 кг/м³). Ниже приведены показатели плотности различных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Показатели плотности различных материалов

Материал	Плотность, кг/м ³	
	истинная	кажущаяся
Сталь	7850–7900	7800–7850
Гранит	2700–2800	2600–2700
Известняк (плотный)	2400–2600	1800–2400
Цемент	3000–3100	900–1300
Керамический кирпич	2600–2700	1600–1900
Бетон тяжелый	2600–2900	1800–2500
Пенопласты	1000–1200	20–100

Лишь у плотных материалов (стали, стекла, битума и некоторых других) истинная и средняя плотности равны, т. к. объем внутренних пор у них весьма мал.

Относительная плотность $\rho_{\text{отн}}$ (%) — степень заполнения объема материала твердым веществом; она характеризуется отношением общего объема твердого вещества V в материале ко всему объему материала V_1 или отношением кажущейся плотности материала ρ_k к ее истинной плотности $\rho_{\text{и}}$:

$$\rho_{\text{отн}} = \left(\frac{V}{V_1} \right) \cdot 100,$$

или в долях единицы

$$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{каж}} / \rho_{\text{и}}.$$

Относительная плотность показывает долю пор в материале. Когда $\rho_{\text{отн}} = 95\%$, это свидетельствует о том, что веществ содержится 95%, а пор — 5%.

Для сыпучих материалов важной характеристикой является насыпная плотность, т. к. в нее включается не только пористость самого материала, но и пустоты между зернами или кусками материала.

От пористости материала зависит ряд других физических характеристик, и в первую очередь водопоглощение, которое в основном определяется открытой пористостью.

Водопоглощение — способность материала впитывать воду и удерживать ее. Величина водопоглощения определяется разностью массы образца в насыщенном водой и в абсолютно сухом состоянии. Различают объемное водопоглощение, когда разность относят к объему образца, и массовое водопоглощение — при отнесении разности к массе сухого образца.

Массовое водопоглощение (%) — отношение массы поглощенной материалом воды $m_{\text{в}}$ к массе материала в абсолютно сухом состоянии m :

$$B_{\text{м}} = \left(\frac{m_{\text{в}}}{m} \right) \cdot 100,$$

или

$$B = (m_1 - m) \cdot 100 / m,$$

где m и m_1 — масса сухого образца и насыщенного водой соответственно, кг.

Объемное водопоглощение (%) — отношение объема поглощенной материалом воды m_B / ρ_B к его объему в водонасыщенном состоянии V_2 :

$$B_o = \left[\frac{m_B}{(\rho_B \cdot V_2)} \right] \cdot 100.$$

Водопоглощение (массовое) для некоторых материалов:

- гранит 0,5–0,8%;
- керамический кирпич 8–20%;
- фарфор 0,05–0,2%;
- фаянс и майолика 12–18%;
- плитка для полов – не более 4,5%;
- пористые теплоизоляционные материалы, например торфо-плиты, >100%.

Определив истинную и кажущуюся плотности, а также водопоглощение керамики, можно рассчитать все виды ее пористости (истинную, открытую и закрытую).

Истинная пористость находится из выражений:

$$\Pi_{и} = \left(1 - \frac{\rho_{каж}}{\rho_{и}} \right) \cdot 100\%$$

или

$$\Pi_{и} = (1 - \rho_{отн}) \cdot 100\%.$$

Открытая пористость Π_o (%) определяется по формуле

$$\Pi_o = (m_1 - m) \cdot 100 / (m_1 - m_2),$$

где m , m_1 и m_2 — масса сухого, насыщенного жидкостью образца при взвешивании на воздухе и погруженного в жидкость соответственно, кг, или

$$\Pi_o = B \cdot \rho_{каж},$$

где B – водопоглощение, %. Для расчета величина $\rho_{каж}$ должна быть в граммах на сантиметр кубический.

Закрытую пористость определяют как разность между истинной и открытой пористостью:

$$\Pi_з = \Pi_{и} - \Pi_o.$$

Пористость открытая различных материалов следующая:

- стекло, металл — 0%;
- фарфор — 0,5–1%;

- кирпич керамический 15–25%;
- огнеупоры — 2–20%;
- фаянс — 18–20%;
- вакуумплотная корундовая керамика — 0–0,1%;
- теплоизоляционные материалы — 50–85%.

На величине пористости основывается и весьма важное подразделение всех керамических материалов на спекшиеся и пористые. Формальным признаком спекшейся строительной керамики принято считать кажущуюся пористость менее 2%, огнеупорной — 3%. Однако фактически для спекшейся керамики, к которой прежде всего относятся вакуумная керамика и фарфор, признаком полного спекания является кажущаяся пористость менее 0,1–0,2%. Недостаточная полнота удаления воды с поверхности образца после его насыщения водой обуславливает невысокую точность определения этой малой величины кажущейся пористости.

4.2. Механические, упругие и деформационные свойства

Для керамических материалов при обычной температуре характерно хрупкое разрушение, которое обычно наступает после небольшой упругой деформации. Последняя может завершаться возникновением незначительной по величине неупругой деформации. Этим керамика резко отличается от металлов, для которых характерна значительная величина пластической деформации. Упругая деформация обуславливается увеличением расстояний между атомами с ростом приложенных к образцу усилий и, следовательно, находится в непосредственной связи с энергией кристаллической решетки. Величина упругой деформации до предела пропорциональности в соответствии с законом Гука прямо пропорциональна величине напряжения:

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma,$$

где ε — величина относительного удлинения (упругая деформация); σ — максимальное растягивающее напряжение; E — модуль Юнга или упругости, причем $1 / E$ является коэффициентом пропорциональности.

Величина модуля E для наиболее прочной плотносспекшейся керамики из оксидов Al, Mg, Be и SiC лежит в пределах $(4-3) \cdot 10^5$ МПа, для промышленных огнеупоров $(2-1) \cdot 10^5$ МПа.

Аналогично выражается и деформация сдвига:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau,$$

где γ — упругая деформация сдвига, или угол сдвига; G — модуль сдвига; τ — максимальное напряжение сдвига.

Между модулями E и G существует определенная зависимость, выражаемая формулой (где μ — коэффициент Пуассона, устанавливающий отношение относительных изменений толщины к длине испытуемого образца при растяжении)

$$\mu = \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l}}.$$

Для большинства керамических материалов значение μ колеблется в пределах 0,20–0,25, при пластической деформации обычно $\mu = 0,5$.

Теоретическая прочность кристаллических тел, подсчитанная по величине их межатомных связей, примерно равна $(1-10) \cdot 10^4$ МПа, или около 1/10 величины модуля упругости E . Однако величина реальной прочности керамических материалов значительно ниже и колеблется в широких пределах — от 10 до 10^3 МПа. Такое снижение прочности обуславливается наличием в них значительного количества дефектов кристаллической решетки (примеси, дислокации, границы зерен, пустоты, включения других фаз и т. д.). Кроме того, на поверхности керамических материалов образуется некоторое количество микротрещин (так называемых трещин Гриффитса), которые являются концентраторами напряжений и при наложении нагрузки растут и ведут к полному разрушению материала. Трещины Гриффитса возникают в процессе образования керамического материала. В тех случаях, когда в значительной мере удастся избежать образования дефектов решетки и поверхностных трещин, например при получении нитевидных кристаллов, прочность керамики приближается к теоретической. Окружающая газовая среда, загрязнение поверхности тела и другие факторы вызывают быстрое возникновение поверхностных микротрещин и падение прочности.

Прочностные свойства керамики оцениваются величинами временной (т. е. кратковременной) прочности при сжатии, изгибе, скручивании и растяжении. Широко используются лишь первые две оценки

прочности. Определение прочности при растяжении и сдвиге, требующие механической обработки испытуемых образцов, проводится редко.

Величина прочности при сжатии керамических материалов колеблется в весьма широких пределах — от 10–30 МПа для строительного кирпича до 1000–1500 МПа для отдельных разновидностей спекшейся технической керамики. Прочность при изгибе составляет примерно 1/3–1/5, а при растяжении — 1/6–1/8 величины прочности при сжатии. Обычно эти величины значительно превышают те реальные напряжения, которые может испытывать керамика в условиях ее службы. Однако прочность керамики остается важнейшим показателем ее качества, так как характеризует монолитность, однородность и степень уплотнения в процессе формования и обжига изделия. Величина прочности керамики предопределяется совокупностью всего процесса ее производства, начиная от природных свойств сырья и способов его подготовки и кончая уплотнением сырца при его оформлении и условиями его обжига. В табл. 2 приведены некоторые характерные величины пористости и прочности типичных разновидностей керамики.

Прочность керамики при динамических воздействиях нагрузок характеризуется ударной вязкостью. Удельной ударной вязкостью называется кинетическая энергия разрушения, отнесенная к единице площади поперечного сечения образца. Определяют ударную вязкость при изгибе на вертикальном или маятниковом копре при средней скорости падения груза около 5–10 м/с. Для расчета кинетической энергии падающего груза, расходуемой на разрушение образца, либо подбирают минимальную высоту падения груза на вертикальном копре, либо учитывают оставшуюся энергию при регистрации угла подъема маятника после разрушения образца. Величина ударной вязкости различных керамических материалов колеблется в сравнительно небольших пределах (1,5–3 кН·м/м²) и находится в определенной зависимости от величины предела прочности при статическом сжатии.

Таблица 2

Пористость и прочность различных видов керамики

Керамика	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
Строительный кирпич	15–20	7,5–20	1,5–3
Огнеупорные материалы:			
		обычные	20–50
плотные	10–16	50–100	10–20
Фаянс	20	100	10–20

Керамика	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
Полуфарфор	10	130–250	25–30
Фарфор	0,5–1	300–500	25–40
Вакуумплотная корундовая керамика	0–0,5	От 400 до 1500	От 150 до 600
Теплоизоляционный огнеупорный кирпич с кажущейся плотностью, г/см ³ :	0,4–0,5	1,5–2	–
	1–1,3	4–6	–

Большая часть всех керамических материалов, прежде всего огнеупоры, а также многие разновидности технической керамики, предназначена для работы при высоких температурах. Для этих материалов прочностные свойства при обычных температурах, как указывалось выше, имеют лишь относительное значение и никак не могут характеризовать их реальную прочность при высоких температурах службы. Поэтому для оценки механических свойств керамики при высоких температурах приходится использовать иные характеристики. Такими характеристиками служат: кратковременная прочность при температурах предполагаемой службы керамики; температура деформации определенной степени под постоянной нагрузкой; пластическая деформация – ползучесть; длительная прочность в области температур службы (при пластической деформации).

Кратковременная прочность керамики при температурах ее службы. Данная характеристика необходима для получения конкретных величин кратковременной прочности керамики при предполагаемых температурах ее службы. Для этой цели могут быть использованы все перечисленные выше методы оценки кратковременной прочности при температуре 20°C. При повышенных температурах наблюдается снижение прочности, что обуславливается ослаблением внутрикристаллических связей за счет увеличения колебательных движений атомов и молекул. При температурах службы, лежащих обычно выше 1100–1200°C, в керамике возникает пластическая деформация и теряется хрупкость. Вследствие этого сам процесс разрушения в зависимости от пластичности материала перестает быть кратковременным.

Как предполагаемая температура службы, так и вид разрушающего напряжения (сжатие, растяжение и т. д.) в большинстве случаев не

являются определенными. Поэтому этот метод оценки термомеханических свойств керамики имеет ограниченное применение. Да и эта методика представляет некоторые сложности. Вместе с тем характер изменения прочности в процессе нагрева керамики и ее величины в различных температурных участках представляют значительный интерес для общей оценки данного вида керамики. Для отдельных видов керамики этот характер прочности различен. Так, для однофазовых и достаточно чистых видов керамики прочность начинает снижаться при температурах 800–1000°C. Для керамики, содержащей стекловидную фазу или компоненты, которые при нагревании образуют жидкую фазу, при температурах около 1000–1200°C на кривой прочности наблюдается ясно выраженный максимум. Это увеличение прочности в интервале 1000–1200°C объясняется снижением вязкости стеклофазы, которое ведет к повышению пластичности материала, уменьшающему склонность к хрупкому разрушению. Указывается также на возможное «затягивания» микротрещин, образовавшихся после обжига по границам зерен, различающихся коэффициентами термического расширения или анизотропностью этого расширения.

Температура деформации под нагрузкой. При оценке свойств огнеупорных и конструкционных материалов очень широкое применение получил способ нахождения температуры, вызывающей определенную величину деформации сжатия (или изгиба) при постоянной нагрузке 0,2 МПа (в США и Англии принята нагрузка 0,175 МПа). При таких испытаниях температура поднимается с постоянной скоростью 4–5°C в минуту (ГОСТ 7875–56).

Практически нагрузка в вертикальных стенах промышленных печей и топок значительно ниже контрольной (0,2 МПа), и лишь в отдельных случаях она достигает 0,05–0,10 МПа. К тому же при одностороннем нагреве футеровки нагрузку несет более холодная ее часть. Однако в сводах и несущих опорах, особенно обогреваемых со всех сторон, размягчение огнеупорного материала может являться причиной его разрушения. Особенно большое значение имеет температура деформации огнеупорных изделий при службе в распорных сводах высокотемпературных печей и топок, например мартеновских печей. Размягчение обогреваемой нижней части свода, несущей основную нагрузку, может вызвать его оседание, деформацию и разрушение. Значительный перегрев и соответствующая степень размягчения могут привести к деформации и вертикальной стены под давлением собственного веса. В большинстве случаев огнеупорная футеровка одновременно разрушается и от химического воздействия

шлаков, золы топлива, пыли руды, паров и газов. Понятно, что ошлаковывание огнеупора изменяет его химико-минералогический состав, при этом увеличивается количество жидкой (стекловидной) фазы, в связи с чем снижается строительная прочность материала при высоких температурах.

Температура деформации огнеупорных материалов определяется, прежде всего, их фазовым составом, т. е. наличием тех или иных кристаллических образований, характером их строения — взаимного срастания, а также количеством и вязкостью стекловидной фазы, образующейся при плавлении легкоплавких кристаллических и аморфных фаз. Определенное значение имеет также текстура огнеупора: характер его зернового состава, количество и расположение пор. У более плотных изделий при прочих равных условиях начальные стадии деформации (начало размягчения и 4% сжатия) наступают при более высоких температурах. На температуру конца деформации (20 и 40% сжатия) строение огнеупора уже не оказывает заметного влияния. Она обуславливается прежде всего химическим составом данного вида огнеупора, т. е. вязкостью образовавшегося при этих температурах расплава.

Температура деформации поликристаллической керамики из чистых оксидов, не содержащей заметных количеств стекловидной фазы, должна приближаться к температуре ее плавления, так как обуславливается пластической деформацией слагающего кристаллического вещества. Эта пластическая деформация при принятых в испытании скоростях нагрева и сравнительно небольшой нагрузке (0,2 МПа) имеет обычно небольшие величины. Хотя граница зерен чистой поликристаллической керамики отличается от самого зерна менее упорядоченным строением, скольжение по границам зерен является лишь одним и нерешающим механизмом пластической деформации. Плотное сопряжение по границам зерен, не имеющих стекловидных легкоплавких прослоек (рис. 1), обуславливает повышение температур деформации. Приведенные в табл. 3 соответственно температуры плавления и деформации ряда спекшейся керамики из чистых оксидов подтверждают это. Для соединений, имеющих более низкие температуры плавления (Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), эти расхождения находятся в пределах 150–200°C, для оксидов с более высокими температурами плавления (MgO , ZrO_2) — 300–500°C. Для керамики с повышенной пористостью порядка 15–20% температуры размягчения, обусловленные пластической деформацией слагающего кристаллического вещества, существенно не меняются. Это связано в первую очередь с тем, что невелико время накопления пластической деформации.

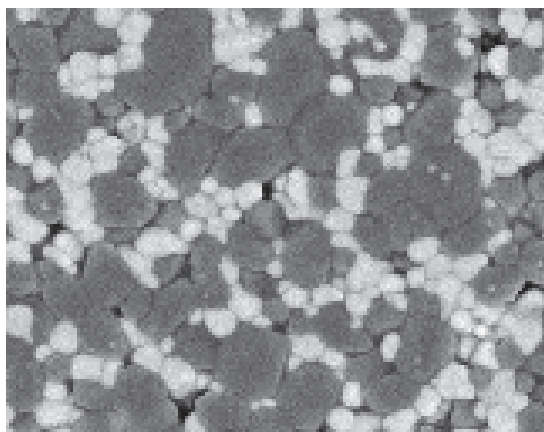


Рис. 1. Характер строения спекшейся керамики из чистого Al_2O_3 ($\times 450$)

Иначе выражается соответствие между температурами деформации и расплавления или огнеупорностью керамики, содержащей стекловидную фазу. Переход этой фазы в вязкую жидкость при значительно более низких температурах, чем температуры пластической деформации кристаллической фазы, сильно отражается на рассматриваемом интервале между температурами деформации и расплавления (огнеупорностью). Керамические материалы, изготавливаемые из природного засоренного различными примесями сырья, всегда содержат то или иное количество стекловидной фазы. Химический состав этой фазы обуславливается как минералогическим составом примесей, так и основной кристаллической фазой, составляющей материал и частично входящей в стекловидную фазу. Чем большее количество образуется жидкости, чем меньше ее вязкость, тем в большей степени снижается температура деформации изделий по сравнению с их огнеупорностью. Большое значение имеет и характер строения кристаллической фазы. Взаимное срастание зерен основной кристаллической фазы повышает температуры деформации, парализуя вредное влияние ограниченного количества жидкой фазы.

Таблица 3

Температура плавления и начала деформации спекшейся керамики из чистых оксидов

Оксид, соединение	Температура, °С		Интервал, °С
	плавления	начала деформации	
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1910	1760	150
Al_2O_3	2050	1900	150
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2130	1920	210
BeO	2580	2380	200
ZrO_2 (стабилизированная)	2600	2280	320
MgO	2800	2300	500

Большое значение приобретает способность образующейся жидкой фазы к смачиванию кристаллической фазы. При плохой смачиваемости рекристаллизация при высоких температурах обжига способствует срастанию отдельных кристаллов. Смачиваемость вызывает обволакивание кристаллов жидкостной пленкой, что препятствует их срастанию. С термодинамических позиций этот процесс объясняется стремлением системы к уменьшению свободной энергии.

Наиболее наглядно связь температуры деформации с характером кристаллизации основной твердой фазы проявляется в динасовом огнеупоре. Плохая смачиваемость кристаллического кремнезема кальций-кремнеземистым расплавом дает возможность образования прямой связи — срастания кристаллов кристобалита и тридимита. Такое срастание кристаллов образует как бы кристаллический скелет, который и обуславливает высокие температуры деформации. Температура начала размягчения и 4% деформации у динаса лежат в пределах 1650–1670°C, а огнеупорность — 1730°C (температура плавления кристобалита 1728°C). Таким образом, разрыв между температурой размягчения и огнеупорностью (или плавления) составляет 60–70°C.

По-другому ведут себя при нагреве периклазовые изделия, содержащие около 92% MgO и имеющие огнеупорность выше 2300°C. Основную часть этих огнеупоров (около 90%) составляет периклаз (MgO). Количество легкоплавких кристаллических образований, преимущественно силикатов (монтichelлит — $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) и стекловидной фазы, достигает 8–10%. Однако периклаз при рекристаллизации и росте кристаллов не дает кристаллического сростка в изделиях, а представляет собой разобщенные агрегаты, сцементированные между собой легкоплавкой прослойкой (рис. 2). Плавление и размягчение этой прослойки вызывает деформацию изделий. Поэтому температура деформации магнезита составляет около 1550°C. Следовательно, расхождение между огнеупорностью и температурой деформации достигает более 700°C. Уменьшая количество легкоплавкой прослойки, вызывая в ней образование кристаллических соединений высокой огнеупорности (например, шпинели при добавке Al_2O_3) и этим увеличивая ее вязкость, можно повысить температуру размягчения магнезита. Как указывалось выше, температура деформации керамики из чистого периклаза, содержащего незначительное количество жидкой фазы, находится около 2300°C.

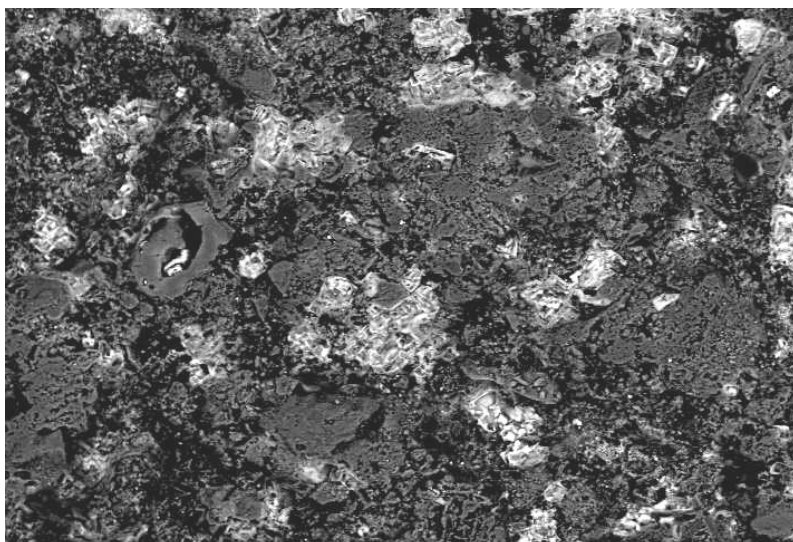


Рис. 2. Характер строения периклазового огнеупора ($\times 50$)

Размягчение шамотных огнеупоров протекает иначе. Огнеупорная глина, из которой изготовляют шамотные изделия, при обжиге также претерпевает ряд превращений, в результате которых образуется около 50% кристаллического высокоогнеупорного муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а остальное представляет собой кристаллический кремнезем и стекловидное (аморфное) вещество высокой вязкости: $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. В кремнеземистый остаток входит и большая часть примесей — плавней в глине. Разобщенные, не связанные между собой кристаллы муллита не могут образовать сросшийся скелет, благодаря которому размягчение происходило бы при более высоких температурах. Поэтому размягчение шамотных изделий вызывается прежде всего размягчением стекловидного вещества, большая вязкость которого способствует постепенному и плавному течению этого процесса. Шамотные изделия, содержащие около 5% плавней, при огнеупорности около $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$ начинают размягчаться при $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$, полное их размягчение (40% сжатия) наступает при $1570\text{--}1600^\circ\text{C}$. Следовательно, температурный интервал между началом размягчения и полной деформацией составляет около 200°C . У динаса этот интервал находится в пределах 10°C , у периклазовых огнеупоров — $20\text{--}50^\circ\text{C}$. Такой незначительный интервал размягчения динаса и периклаза объясняется малым количеством жидкой фазы (10%) и небольшой ее вязкостью при температурах деформации. Эта связь температур деформации с количеством жидкой фазы и характером строения кристаллической фазы иллюстрируется в табл. 4.

**Связь температур деформации огнеупоров
с их фазовым составом и огнеупорностью**

Огнеупор	Содержание основного оксида, %	Количество стекловидной фазы, %	Огне- упорность, °С	Температура деформации, °С		Интервал, °С
				начало размяг- чения	40%	
Динас	96 SiO ₂	10	1730	1660	1670	70
Периклаз	92 MgO	8	2300	1550	1580	750
Шамот	95 (Al ₂ O ₃ + SiO ₂)	50	1750	1400	1600	350
Корунд	99,7 Al ₂ O ₃	~0,5	2050	1900	1950	150

Температура деформации огнеупорных изделий снижается при увеличении количества плавней. Величина этого снижения зависит от химического состава плавней и их сочетания. Большое снижение температуры размягчения вызывают плавни, увеличивающие количество жидкой фазы и уменьшающие ее вязкость. Для шамотного изделия таким вредным оксидом является Na₂O, а также CaO и MgO, для динаса — Al₂O₃, для периклаза — SiO₂ (в присутствии CaO). Введение оксидов, являющихся минерализаторами, т. е. улучшающих процесс кристаллизации основной кристаллической фазы, повышает температуру начала размягчения керамики.

Температуру деформации огнеупорных материалов под нагрузкой 0,2 МПа определяют по ГОСТ 7875–83 при непрерывном и равномерном нагревании с заданной скоростью 4–5°С в 1 мин. Регистрируются следующие температуры: начала размягчения (соответствующее сжатию испытываемого образца высотой 50 мм на 0,3 мм), 4 и 40% сжатия. Образцом служит цилиндр диаметром 36 мм и высотой 50 мм. При увеличении продолжительности нагрева и повышении нагрузки более 0,2 МПа температура деформации снижается.

Принято считать, что предельные температуры службы ненагруженного огнеупорного материала лежат между точками начала размягчения и 4% сжатия. Однако непродолжительность этого испытания не позволяет оценить длительного воздействия высокой температуры на огнеупорный материал, особенно если при первоначальном обжиге в нем не достигнуто, как это обычно и бывает, равновесное состояние. Температура деформации типичных разновидностей огнеупорных изделий и кривые этих деформаций приведены в табл. 5 и на рис. 3. Иногда характеризуются температуры растяжения и изгиба ог-

неупорных изделий при постоянной нагрузке 0,1–0,2 МПа. По отдельным определениям для глин, содержащих 40% Al_2O_3 , эти температуры находятся в интервале 1600–1700°C и для глины с 35% Al_2O_3 — около 1600°C, т. е. весьма близки к температуре полной деформации в 40%.

Таблица 5

Температура деформации, °С, различных огнеупорных материалов под нагрузкой 0,2 МПа

Огнеупор	Деформация		
	начало размягчения	4%	40%
Шамотный ШВ	1250	1310	1480
ША (Al_2O_3 – 40%)	1400	1470	1600
Каолиновый (Al_2O_3 – 42%)	1450	1550	1650
Муллитовый (Al_2O_3 – 70%)	1600	1660	1800
Полукислый	1400	1430	1500
Периклазовый (MgO – 92%)	1550	–	1580
Динасовый	1660	–	1670

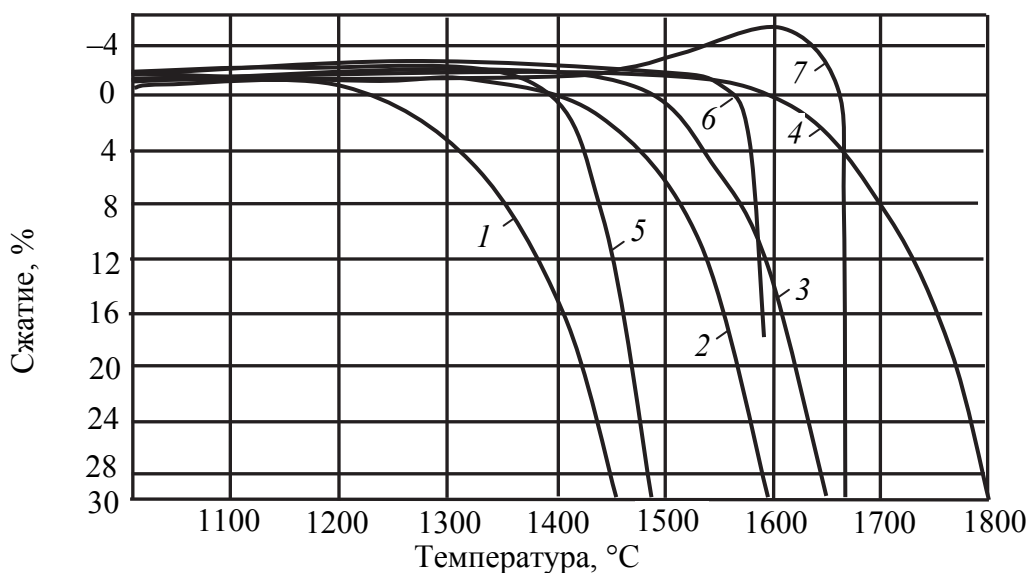


Рис. 3. Температура деформации различных промышленных огнеупоров:

- 1 — шамотный, класс В; 2 — шамотный, класс А;
 3 — каолиновый; 4 — муллитовый (70% Al_2O_3);
 5 — полукислый; 6 — периклазовый (92% MgO); 7 — динасовый

Ползучесть. Длительное воздействие высоких температур на упорную керамику, находящуюся в напряженном состоянии, вызывает ее необратимую пластическую деформацию – ползучесть. При этом деформация одного структурного элемента сопровождается согласованной деформацией прилегающих элементов без нарушения сплошности материала. Ползучесть является термически активированным процессом, для его протекания необходимо преодоление определенного энергетического барьера, при котором перемещение атомов обуславливается различием в химическом потенциале отдельных участков кристаллического зерна.

Этот градиент потенциала, в свою очередь, обуславливается различием в концентрации дефектов кристаллической решетки. Подробные исследования механизмов, описывающих ползучесть твердого тела, устанавливают прямую связь ее с дефектами кристаллической решетки. Пластическая деформация поликристаллического тела связана со скольжением дислокаций и их переползанием из одной плоскости скольжения в другую. Этот механизм деформации, наблюдаемый преимущественно при больших напряжениях и при сравнительно невысоких температурах, характерен для металлов. При высоких температурах, по-видимому, более характерным является механизм диффузионной ползучести, который заключается в том, что поток атомов движется от границ зерна, подвергнувшихся сжимающим напряжениям, к границам зерен, находящимся в условиях растягивающих напряжений. Наконец, для поликристаллических керамических материалов характерен механизм ползучести, связанный с вязким течением по границам зерен. Аморфизованный характер границы зерен, обусловленный резко выраженным разупорядочением их кристаллического строения, и определяет их способность к вязкому течению в случае приложения напряжений. Увеличение размеров кристаллов, ведущее за собой сокращение протяженности границы зерен, уменьшает скорость ползучести. Наличие легкоплавких примесей в керамике, концентрирующихся по границам зерен, напротив, вызывает резкое увеличение скорости ползучести.

Экспериментальные данные устанавливают следующую зависимость скорости ползучести от размера зерен $\bar{\epsilon} = d^n$, где величина n близка к 2 при преобладании диффузионных процессов, протекающих при сравнительно высоких температурах, и 1 при преобладании скольжения по границам зерен при более низких температурах.

Преобладающая роль диффузионных процессов в механизме высокотемпературной ползучести поликристаллической керамики

обуславливает прямую связь скорости ползучести с наличием дефектов в решетке основных кристаллических фаз, слагающих данную керамику. К таким дефектам в первую очередь относятся отклонения от стехиометрии, примеси, термически равновесные вакансии и прочее.

Величина пластической деформации или ее скорость при определенных сочетаниях напряжения и температуры во многих случаях является весьма важной характеристикой, реально оценивающей возможные условия службы керамики в качестве конструкционного высокотемпературного материала. Всякий материал, в том числе и керамика, в начальных стадиях нагружения испытывает упругую деформацию. Хрупкие материалы, к которым относится и керамика, имеют малую величину упругой деформации, которая при дальнейшем увеличении напряжения сменяется разрушением материала, не претерпевая при этом заметной пластической деформации. При высоких температурах это положение изменяется: керамика приобретает способность к пластической деформации. Рис. 4 иллюстрирует отдельные стадии деформации керамики во времени в условиях постоянного напряжения и одновременного нагрева.

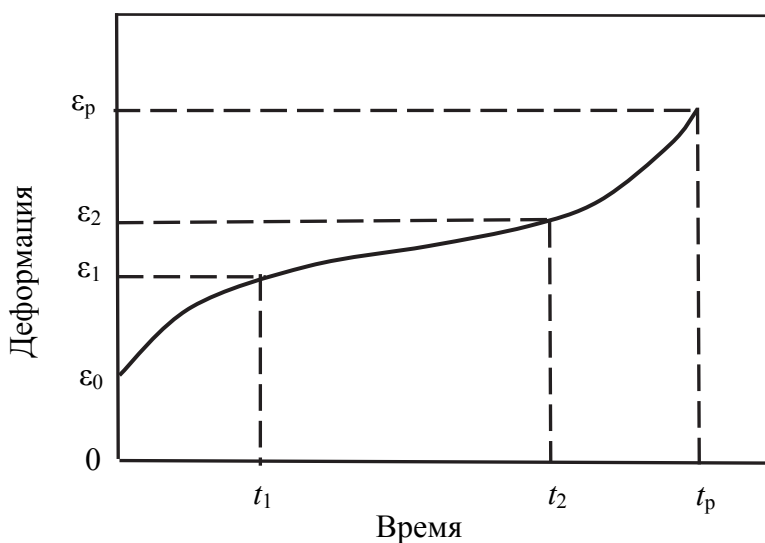


Рис. 4. Кривая величины деформации во времени при нагреве и напряжении:

ϵ_0 — предел текучести;

ϵ_0 – ϵ_1 — неустановившаяся первая ползучесть;

ϵ_1 – ϵ_2 — установившаяся вторая ползучесть;

ϵ_2 – ϵ_p — кратковременная третья ползучесть;

ϵ_p — разрушение

Ползучесть материалов, в том числе и керамических, характеризуют по скорости деформации в период установившейся ползучести или по величине деформации за определенный период времени. Для керамических материалов ползучесть обычно определяют при высоких температурах (1500–1800°C) и сравнительно небольших напряжениях (1–10 МПа). Скорость ползучести по эмпирическому закону принято выражать следующим уравнением:

$$\bar{\epsilon} = S \frac{Q}{RT} \cdot \sigma^n,$$

где $\bar{\epsilon}$ — скорость ползучести; S — структурный фактор; Q — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура, К; σ — напряжение; n — const, и в указанных условиях значение обычно близко к 1–2.

Величину скорости ползучести можно определять при всех видах напряженного состояния (растяжение, изгиб, сдвиг и сжатие). В практике исследования металлов принято оценивать ползучесть по растяжению. Сложность получения керамических образцов для определения деформации при растяжении и сдвиге принуждает пользоваться в большей мере деформацией изгиба (чистый изгиб при нагружении в четырех точках). Использование для этих целей сжатия встречает затруднения, так как пластическая деформация при этом маскируется побочными явлениями — дополнительным спеканием, изменением сечения и малыми пригодными для отсчета величинами деформации.

Известная сложность как методики определения ползучести керамики, требующей высоких температур, так и необходимой для этого специальной аппаратуры объясняет отсутствие широких экспериментальных данных по этому весьма важному свойству. Однако начавшееся в последние годы широкое использование керамики, главным образом из чистых оксидов, предназначенной для службы в качестве высокотемпературного конструкционного материала, вызвало интерес к изучению ползучести. Ниже приведены некоторые данные ползучести керамики при чистом изгибе (табл. 6).

Таблица 6

Скорость деформации (ползучести) керамики из чистых Al_2O_3 и MgO в зависимости от размера зерен

Материал	Температура, °C	Нагрузка σ , МПа	Размер зерен, мкм	$\bar{\epsilon} \cdot 10^3$, мм/мм·ч
Al_2O_3	1650	2,5	5–10	7,5
			20–30	0,35
			100–120	0,04
MgO	1400	10	10	2,9
			60–70	0,1
			90–100	0,016

Длительная прочность. Логическим продолжением исследования ползучести конструкционной керамики является определение ее длительной прочности, т. е. времени, при котором происходит переход от 2-й к 3-й стадии ползучести, сопровождающийся разрушением материала (рис. 4). Для оценки способности конструкционной керамики выдерживать нагрузку в период ее пластической деформации без разрушения и служит определение длительной прочности.

Ориентировочно этот показатель выражается степенной функцией:

$$\tau = \frac{A}{\bar{\epsilon} \cdot n},$$

где τ — длительная прочность при изгибе; $\bar{\epsilon}$ — скорость деформации; A — коэффициент, зависящий от условий проведения испытаний; n — показатель, который колеблется в пределах 1,5–3.

На основе установленной функциональной зависимости длительной прочности от температуры и напряжения путем экстраполяции можно оценить реальное время службы данной керамики в определенных условиях.

4.3. Теплофизические и термические характеристики

Теплопроводность керамических материалов характеризует то количество тепла, которое проходит через материал при определенном градиенте температур. В керамических материалах тепло в основном переносится за счет упругих колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Другой вид механизма теплопередачи — движение электронов — для керамики не характерен.

По фоновой теории теплопроводности тепловые колебательные движения квантуются и, подобно световым фотонам, именуется фононами. Величину теплопроводности оценивают величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний решетки. При повышении температур выше так называемой температуры Дебая (характеристической температуры, обычно находящейся для керамики при 500–1000°С) средняя длина пробега уменьшается обратно пропорционально абсолютной температуре, скорость распространения волн становится постоянной, поэтому величина теплопроводности снижается.

На величину теплопроводности при низких (ниже температуры Дебая) температурах большое влияние оказывают особенности строе-

ния кристаллической решетки, которые вызывают ангармоничность колебаний и рассеивание фононов. Уменьшение длины свободного пробега фононов и, следовательно, теплопроводности при этих температурах наблюдается для кристаллов с более сложной решеткой (например, муллита по сравнению с корундом и шпинелью), с высокой анизотропностью (например, кварца), а также при образовании твердых растворов с сильно разупорядоченной решеткой (например, керамики из стабилизированного оксида циркония), особенно в присутствии примесей. По той же причине низкой теплопроводностью характеризуются стекла, имеющие некристаллическое строение.

Теплопроводность керамических материалов характеризуется коэффициентом теплопроводности λ , выражаемым в технических единицах (Ватт/метр·Кельвин). Так как теплопроводность находится в прямой зависимости от температуры, то приводимые коэффициенты обычно даются как средние в определенном температурном интервале ($\lambda_{100-1000^\circ}$).

В соответствии с указанными теоретическими основами теплопроводность керамики кристаллического строения сильно уменьшается при повышении температуры (в области ниже температуры Дебая) (рис. 5). При дальнейшем повышении температур скорость снижения теплопроводности резко уменьшается и зависимость теплопроводности от температуры носит линейный характер. Наконец, при температуре 1500°C теплопроводность кристаллической керамики может несколько возрасти за счет приобретения ею прозрачности и передачи тепла излучением. При большой величине пор (в несколько миллиметров) теплопроводность может возрасти за счет передачи тепла конвекцией.

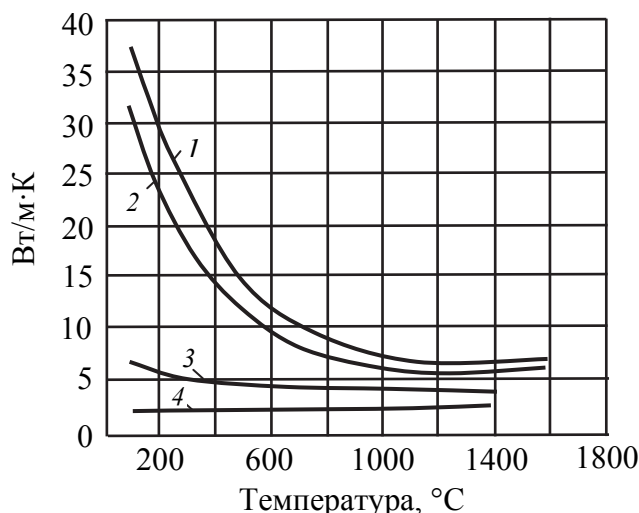


Рис. 5. Коэффициент теплопроводности λ спекшейся кристаллической керамики технической чистоты:
 1 — MgO; 2 — Al₂O₃; 3 — 3Al₂O₃ · 2SiO₂; 4 — ZrO₂ (стабилизированный)

Иной характер теплопроводности имеют керамические материалы, содержащие значительное количество стекловидной или аморфной фазы. Их коэффициент теплопроводности по мере повышения температуры монотонно возрастает по линейному закону (аналогично стеклу). Такой характер теплопроводности имеют шамотный огнеупор, фарфор и аналогичные виды керамики, содержащие значительное количество стекловидной фазы (рис. 6). Некоторые виды кристаллической керамики, например из диоксида циркония и динаса, имеют аналогичный характер теплопроводности, но по иным, чем вышеописанные, причинам.

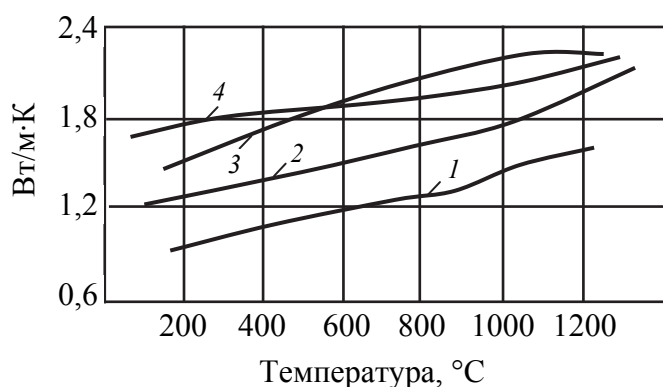


Рис. 6. Коэффициент теплопроводности λ промышленных огнеупоров:
 1 — шамотный; 2 — динас; 3 — каолиновый;
 4 — оксид циркония стабилизированный

Обычно керамические материалы чаще являются многофазовыми и содержат то или иное количество пор, т. е. газовую фазу. Величина теплопроводности таких материалов зависит от соотношения и распределения фаз. Так, теплопроводность керамики со сравнительно небольшим количеством изолированных пор (20–30%) близка к теплопроводности соответствующей доли плотного тела: $\lambda_{\text{пор}} = \lambda_{\text{плот}} \cdot \rho_{\text{отн}}$, где $\rho_{\text{отн}}$ — относительная плотность (в долях единицы). Однако при большой величине пористости, особенно когда структура пронизана многочисленными разрывами и микротрещинами, т. е. при нарушении сплошности тела, решающая роль в теплопроводности принадлежит не матрице. Это хорошо иллюстрируется сопоставлением теплопроводности керамики с одинаковым объемом пор, полученной из оксида алюминия различными способами (пенообразования, при котором в основном образуются замкнутые поры, и с выгорающими добавками, при выжигании которых появляются многочисленные разрывы и трещины, нарушающие непрерывность матрицы). При одной и той же величине пористости теплопроводность керамики с выгорающими

добавками значительно меньше, чем у керамики, полученной пенным способом.

Аналогичный характер изменения теплопроводности наблюдается в двухфазовой керамике. Величина теплопроводности такой керамики близка к теплопроводности той фазы, которая образует сплошную матрицу. При нарушении этой сплошности теплопроводность такой керамики имеет среднюю величину.

Таким образом, кристаллическая керамика имеет большую теплопроводность при низких температурах, которая сильно понижается при переходе в область высоких температур. Теплопроводность керамики, содержащей стекловидную фазу, твердые растворы, примеси и т. д., при повышении температуры монотонно растет. Следовательно, теплопроводность того и другого вида керамики при высоких температурах как бы сближается.

Значения коэффициента теплопроводности и его зависимость от температуры для различных видов керамических материалов приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Коэффициент теплопроводности керамики
при различной температуре**

Вид керамики	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С					
	-50	25	100	500	1000	1500
Корунд	50	33	29	12	9	7
Бромеллит	50	300	220	70	18	14
Периклаз	–	40–60	36–48	13–16	6–8	6–8
Шпинель	–	15	13	8	5	–
Бадделеит	–	1,7–2	1,7–2	1,7–2	1,7–2,2	1,8–2,2
Нитрид бора ГП	–	33	31	30	27	12
Нитрид кремния ГП	–	37–43	30	28	18	15
Нитрид алюминия	–	до 250	117	76	40	–
Карбид бора	–	27	21	15	14	13
Карбид кремния ГП	–	110	90	65	45	40
Стеатит	–	6	–	3,7	–	–
Фарфор	–	–	–	0,65–0,80	0,7–0,8	–
Кордиерит	–	–	0,8	0,7	0,65	–

Знание закономерности изменения величин теплопроводности приобретает большое значение при решении вопросов теплоизоляции агрегатов, уменьшения потерь тепла на аккумуляцию периодически работающих тепловых агрегатов. Теплопроводность обуславливает величину температурных градиентов и соответствующих напряжений при сменах и колебаниях температур.

Коэффициент температуропроводности a , характеризующий скорость распространения температуры в керамическом материале при сменяющихся условиях нагрева, находится в следующей прямой зависимости от коэффициента теплопроводности:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho_{\text{каж}}}, \text{ м}^2/\text{ч},$$

где c — теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, кг/м³.

Теплоемкость керамических материалов характеризует количество тепла, затрачиваемого при нагревании 1 кг на 1°С. Это тепло (или энергия) затрачивается на повышение колебательных движений атомов в узлах кристаллической решетки (или повышение энергетического состояния электронов).

Теплоемкость сильно растет с повышением температуры в интервале абсолютного нуля и 0–20°С. При более высоких температурах теплоемкость не зависит от характера структуры керамики и незначительно увеличивается по мере повышения температуры, особенно после 1000°С.

Удельная теплоемкость многофазных материалов приблизительно равна сумме парциальных значений C_p составляющих фаз:

$$C_p = m_1 \cdot C_{p1} + m_2 \cdot C_{p2} + \dots + m_i \cdot C_{pi},$$

где m_i и C_{pi} — массовая доля и удельная теплоемкость i -го компонента.

В табл. 8 приведены значения удельной теплоемкости различных видов керамики в зависимости от температуры.

Таблица 8

Удельная теплоемкость некоторых видов керамики

Вид керамики	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С					
	–50	25	100	500	1000	1500
Корунд	0,54	0,78	0,92	1,16	1,25	1,32
Муллит	–	0,76	0,88	1,16	1,26	1,32
Бромеллит	0,69	1,02	1,25	1,84	2,23	2,58
Периклаз	0,74	0,94	1,01	1,17	1,28	1,37

Вид керамики	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С					
	-50	25	100	500	1000	1500
Бадделеит	0,38	0,45	0,51	0,59	0,64	0,6
Шпинель	–	0,81	0,94	1,18	1,3	1,4
Циркон	–	0,54	0,62	0,76	0,82	0,87
Нитрид алюминия	–	0,8	0,86	1,17	1,57	–
Нитрид бора	0,58	0,78	1,02	1,59	1,95	2,14
Нитрид кремния	–	0,68	0,8	1,06	1,3	1,55
Карбид бора	–	0,95	1,13	1,92	2,21	2,44
Карбид кремния	0,48	0,67	0,84	1,12	1,26	1,36
Диборид титана	–	0,63	0,77	1,03	1,17	–
Диборид циркония	–	0,43	0,5	0,61	0,67	0,71
Кордиерит	–	0,78	0,89	1,12	1,3	–
Фарфор	–	0,76	0,87	1,16	1,26	–

Теплоемкость является физической константой материала, которой нельзя управлять с помощью технологических параметров производства. Показатели теплоемкости керамики необходимы при теплотехнических расчетах сушильных и печных агрегатов.

Термическое расширение. Керамические материалы, так же как слагающие их кристаллы и стекловидная фаза, при нагревании расширяются. Расширение это обратимо, и при охлаждении материал приобретает свой первоначальный объем. Это изменение объема с изменением температуры обусловлено увеличением расстояний между атомами при росте амплитуды и ангармоничности их колебаний. Величина термического расширения отдельных кристаллов и стекол различна и зависит в общем от их строения, прочности химических связей. В изотропных кристаллических веществах, например, с кубической решеткой, термическое расширение по всем осям одинаково. В анизотропных кристаллах термическое расширение по отдельным осям симметрии различно (табл. 9). С повышением температуры это различие в расширении, как правило, уменьшается.

Таблица 9
**Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$
некоторых анизотропных кристаллов**

Кристалл	Анизотропность	
	перпендикулярно С-оси	параллельно С-оси
Al ₂ O ₃ (корунд)	8,3	9
ZrO ₂ · SiO ₂ (циркон)	3,7	6,2

Кристалл	Анизотропность	
	перпендикулярно С-оси	параллельно С-оси
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит)	4,5	5,7
SiO_2 (кварц)	14	9
С (графит)	1	27

В пористых телах температурный коэффициент линейного расширения обычно не зависит от величины пористости. Однако образование трещин по границам кристаллов может изменить величину коэффициента расширения. В многофазовой керамике суммарный температурный коэффициент линейного расширения обычно не может быть подсчитан по аддитивности. Вместе с тем большие объемные изменения отдельных фаз, особенно связанных с их полиморфизмом, отражаются на ходе кривой термического расширения. Возникающие в отдельных случаях в керамическом материале большие термические напряжения и связанное с ними образование микротрещин может изменить величину коэффициента термического расширения.

Термическое расширение керамических материалов обычно характеризуется следующими показателями:

1) средний температурный коэффициент линейного расширения:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0} \cdot (t - t_0)};$$

2) истинный температурный коэффициент линейного расширения:

$$\alpha_{\text{ист}} = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dt};$$

3) термическое расширение, % ,

$$\frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0}} \cdot 100\%,$$

где L_{t_0} — первоначальная длина образца при 0°C или комнатной температуре; L_t — длина образца при температуре измерения; $\frac{dL}{dt}$ — производная длины по температуре.

Величину термического расширения в интервале от 0°C до заданной температуры в процентах рассчитывают по формуле

$$\alpha \cdot t \cdot 100\%.$$

Например, для керамики, у которой $\alpha_{\text{ср}} = 4,5 \cdot 10^{-6}$, величина термического расширения при 800°C составляет: $4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 800 \cdot 100\% = 0,36\%$.

Температурный коэффициент объемного расширения характеризует трехмерное расширение материала:

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot (T - T_0)},$$

где V — объем образца после нагревания до температуры $T^{\circ}\text{C}$, м^3 ; V_0 — первоначальный объем образца при 0°C , м^3 .

Температурные коэффициенты объемного и линейного расширения связаны следующим уравнением:

$$\beta = 3 \cdot \alpha + 3 \cdot \alpha^2 \cdot \Delta T + \alpha^3 \cdot \Delta T.$$

У изотропных материалов (кристаллы с кубической решеткой, стекла) ТКЛР одинаков во всех направлениях, и в этих случаях температурный коэффициент объемного расширения может быть приближенно принят как

$$\beta \approx 3\alpha.$$

Для характеристики свойств керамических изделий важны не только средний температурный коэффициент линейного расширения или величина этого расширения при данной температуре, но и равномерность процесса расширения в отдельных температурных участках. Для характеристики равномерности расширения пользуются величиной истинного температурного коэффициента линейного расширения в отдельных температурных участках.

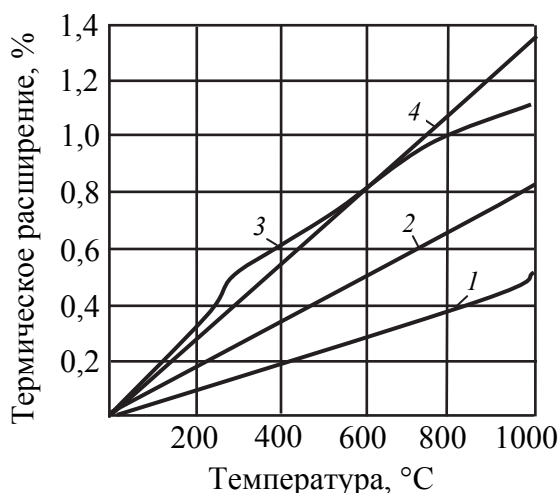


Рис. 7. Величина термического расширения промышленных огнеупоров: 1 — шамотных; 2 — корундовых; 3 — полукислых; 4 — периклазовых

Данные, приведенные на рис. 7, показывают, что шамотные, высокоглиноземистые и периклазовые изделия в отличие от полукислых характеризуются равномерностью термического расширения. Неравномерность хода термического расширения обуславливается полиморфными превращениями отдельных кристаллических модификаций, входящих в состав материала. Эта неравномерность хорошо иллюстрируется кривой термического расширения динаса в зависимости от преобладающего содержания той или иной модификации кремнезема (рис. 8).

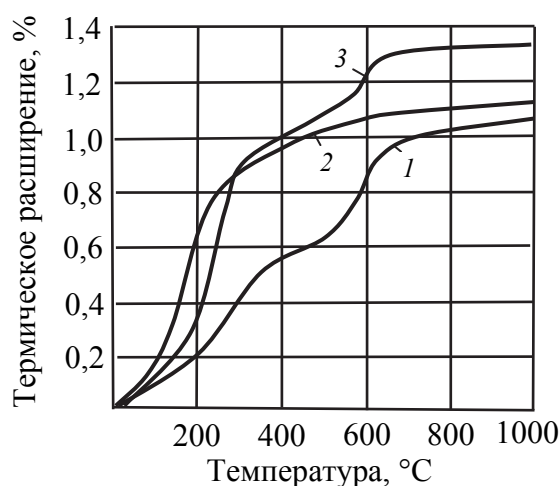


Рис. 8. Величина термического расширения динаса, содержащего различные модификации кремнезема: 1 — кварцевого; 2 — тридимитового; 3 — кристобалитового

Ниже приведены величины температурного коэффициента линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ на 1°C типичных разновидностей керамики в температурном интервале $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ (табл. 9).

Испаряемость. При достаточно высоких температурах (обычно выше $1600\text{--}1800^\circ\text{C}$) керамические материалы в зависимости от их природы начинают испаряться, терять свою массу. В связи с тем, что в современной технике такие температуры являются обычными для службы конструкционных и футеровочных материалов, величина испаряемости данного вида керамики становится важной ее рабочей характеристикой.

Испаряемость керамики без учета влияния газовой фазы определяют путем замера потери массы испытуемого образца при изотермическом или при непрерывно возрастающем по температуре нагреве в вакууме, инертном газе и воздушной среде.

Таблица 10

**Температурный коэффициент линейного расширения различных
керамических материалов**

Материал	$\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$
Огнеупор:	
полукислый	7–9
шамотный	4,5–6
каолиновый	4,5–5,5
муллитовый (70% Al_2O_3)	5,5–5,8
муллито-корундовый (80–90% Al_2O_3)	7–7,5
хромитовый	9–11
динасовый	11,5–13
Керамика:	
корундовая (99% Al_2O_3)	8–8,8
периклазовая (99% MgO)	13–15
кордиеритовая	1–2
Кварцевое стекло	0,4–0,5
Фарфор	6
Карборунд (98% SiC)	4,7

Фазовый состав испаряющегося вещества, характер его диссоциации обычно определяют методом масс-спектрометрии. Величина испарения важнейших видов огнеупорной и технической керамики при различных температурах, определенная путем непрерывного взвешивания, приведена в табл. 11 и 12. Величину испаряемости относят к суммарной поверхности испытуемого образца. При увеличении открытой пористости испаряемость соответственно возрастает.

Таблица 11

**Скорость испарения промышленных огнеупоров при 1600°C
в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.)**

Огнеупор	Кажущаяся пористость, %	Скорость испарения, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot 10^6$
Шамотный	16	1,4
Каолиновый	13	1
Муллитовый	16	0,25
Периклазовый	22	8
	12	3
Хромитопериклазовый	22	3,5

**Скорость испарения технически чистой керамики
(сумма примесей примерно 0,2–0,3%) г/см²·с·10⁸**

Керамика	Истинная пористость, %	Температура испарения, °С	Испарение	
			в вакууме 10 ⁻⁴ мм рт. ст.	на воздухе
Муллитовая	5	1600	2	2
		1700	7,2	4
Периклазовая	6	1600	5	1,6
		1700	60	4
Корундовая	4	1800	8,2	–

Процесс испарения обуславливается тем, что с повышением температуры увеличиваются амплитуда и частота колебательных движений атомов, и они могут получить такое количество тепловой энергии, которое отрывает их от поверхности материала, и они уносятся в газовое пространство. Оторвавшиеся атомы или их комплексы могут сохраняться в окружающей газовой среде и конденсироваться на холодных частях нагреваемого пространства. Одновременно может также происходить частичная или полная диссоциация молекул, их конденсация или взаимодействие с поверхностью окружающих материалов как в горячих, так и в более холодных зонах обогреваемого пространства. Такая диссоциация испаряющихся молекул керамики из оксидов оказывает решающее влияние на службу нагревателей из тугоплавких металлов в вакуумной печи. Образование атомарного кислорода при определенных температурах вызывает энергичное окисление нагревателей из W, Mo, Nb и Ta. В большинстве случаев при этом образуются легколетучие оксиды, вследствие чего нагреватель испаряется и корродируется. Тот же процесс, но в меньшей степени, происходит и с металлическими экранами. Таким образом, испарение и диссоциация керамических материалов способствуют окислению и испарению тугоплавких металлов. Оксиды этих металлов и сам металл, образующийся из его оксидов по реакциям диспропорционирования (например, $3\text{WO}_2 = 2\text{WO}_3 + \text{W}$), являются корродирующим материалом для огнеупорных керамических конструкций и футеровок, вызывающим их разрушение.

Испаряемость керамики из оксидов металлов, используемых в качестве высокоогнеупорных конструкционных и футеровочных материалов, находится в прямой зависимости от упругости их паров при данной температуре. Эти величины упругости паров для различных

оксидов с той или иной точностью определены. Но конкретно величины испаряемости по упругости пара могут быть подсчитаны с достаточной точностью лишь для условий высокого вакуума, хотя и в этих условиях конденсация и образование новых соединений могут нарушить условия «чистого испарения». В инертном газе и, особенно, в воздушной среде эти закономерности нарушаются в связи с высоким парциальным давлением кислорода. Особенно сильно проявляется влияние парциального давления кислорода на испаряемость оксидов, склонных к диссоциации. Например, из числа оксидов высшей огнеупорности особо высокой упругостью пара характеризуется MgO. Керамика на основе MgO активно испаряется в обычном вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) уже при 1800–1900°C. В воздушной среде такое испарение наступает при более высоких температурах (примерно 2000–2100°C).

Высокая упругость пара SiO₂ обуславливает большую скорость испарения керамики, содержащей SiO₂, как в свободной, так и в стекловидной фазе. Поэтому примеси кремнезема в керамике из чистых оксидов обычно испаряются в первую очередь. Прочно связанный SiO₂, например, в муллите (3Al₂O₃ · 2SiO₂) не подвержен такому ускоренному испарению.

Огнеупорность. Огнеупорностью называют способность материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур.

Огнеупорность определяют на образце формы усеченной пирамиды-конуса высотой 30 мм, нагреваемом с заданной скоростью. Под влиянием высоких температур материал образца постепенно размягчается, и по мере снижения вязкости образующейся в нем жидкости вершина конуса под действием собственного веса склоняется к основанию. Температуру, соответствующую моменту падения конуса, принимают за огнеупорность, или за температуру условного «плавления», или расплавления материала. Вязкость материала, соответствующая этому моменту, колеблется в пределах $1 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^3$ Па·с.

Зависимость температуры падения образца от полноты взаимодействия слагающих его минералов и вязкости получающегося при этом расплава требует соблюдения определенной скорости нагрева при температурах этого взаимодействия. Продолжительная выдержка испытуемого образца при более низких температурах может вызвать ту же степень размягчения, что и быстрый нагрев до более высоких температур. Поэтому определение «огнеупорности», т. е. температуры падения размягчающегося образца материала, условно. Эта условность температуры падения конуса заставляет определять ее не

непосредственным измерением оптическим пирометром, а сравнением с температурой, при которой происходит падение стандартных конусов — пироскопов, изготовляемых из смеси материалов — каолина, глинозема, кварца, а для низкотемпературных пироскопов — и некоторых плавней.

Керамические материалы могут состоять из различных минералов, реагирующих между собой при высоких температурах с образованием легкоплавких эвтектик, поэтому поверхность взаимодействия этих минералов, т. е. величина их зерен, оказывает в ряде случаев большое влияние на результаты определения огнеупорности. Так, керамика на основе огнеупорной глины и кварца в зависимости от размера зерен кварца дает при определениях совершенно различные показатели. Например, огнеупорность материала смеси, содержащей 50% огнеупорной глины и 50% кварца при крупности последнего 0,5 мм, может составить 1710°C, а та же смесь при величине зерен меньше 0,06 мм — 1640°C. Объясняется это тем, что взаимодействие между кварцем и глинистым материалом, в результате которого образуется легкоплавкая жидкость, в крупнозернистой смеси протекает во время испытания не в такой полной степени, как в мелкозернистой. Это обуславливается величиной поверхности их взаимодействия.

«Падение» испытываемого образца происходит при некотором интервале значений вязкости материала. Поэтому определяемая огнеупорность даже для чистого кристаллического материала может и не соответствовать его температуре плавления. Так, например, при определении огнеупорности кварца вследствие большой вязкости получающегося при плавлении кремнеземистого расплава образец падает при температуре 1760–1770°C, т. е. более высокой, чем температура плавления α -кварца (1600°C) или α -кристобалита (1728°C).

Огнеупорность образца при достаточной тонкости измельчения входящих в его состав различных материалов зависит главным образом от их химического состава. Поэтому огнеупорность прежде всего служит для сравнительной оценки чистоты сырья, используемого для производства данных изделий, и не может быть применена для установления верхнего температурного предела их службы.

Условия определения огнеупорности — скорость нагрева, тонкость измельчения материала, характер газовой среды печи, устанавливающий возможность восстановления оксида железа(III) (в FeO или Fe) и пр., — регламентируются соответствующим стандартом на метод испытания — ГОСТ 4069–69.

По огнеупорности или температуре расплавления все керамические материалы можно подразделить на четыре группы:

1) легкоплавкие, расплавляющиеся при температуре не ниже 1350°C. К ним относят в основном керамику из легкоплавких глин — строительный кирпич, черепицу, дренажные и канализационные трубы;

2) тугоплавкие, расплавляющиеся при температуре не ниже 1580°C. Сюда относят изделия из светложгущихся глин — кислотоупорные изделия, облицовочные материалы, фаянс, фарфор, некоторые разновидности технической керамики;

3) огнеупорные с огнеупорностью в пределах 1580–2000°C. К ним относят кислые огнеупорные материалы (динасовые, шамотные, высокоглиноземистые), форстеритовые и большую часть технической керамики;

4) высокоогнеупорные материалы с огнеупорностью или температурой плавления выше 2000°C. Сюда относят основные огнеупоры, керамику из чистых оксидов и бескислородных соединений.

Керамические материалы при достаточно высокой температуре размягчаются и растекаются в виде жидкости той или иной вязкости. Термин «огнеупорность» фактически относится к третьей и четвертой группам. Тугоплавкую и легкоплавкую керамику обычно по огнеупорности не характеризуют.

Огнеупорность различных огнеупорных материалов и температура плавления ряда чистых кристаллических веществ, являющихся самостоятельными высокоогнеупорными материалами или входящих в состав главных огнеупоров, характеризуются следующими данными (табл. 13, 14).

Таблица 13

Огнеупорность различных материалов

Огнеупор	Температура, °С	Огнеупор	Температура, °С
Кварц жильный	1759–1770	Полуокислый	1610–1710
Кварцит	1730–1750	Высокоглиноземистый	1780–2000
Динас	1710–1720	Периклазовый	выше 2300
Огнеупорная глина	1580–1750	Хромитопериклазовый	выше 2000
Каолин	1740–1770	Доломитовый	выше 2000
Шамотный	1610–1750		

Температура плавления чистых кристаллических веществ

Чистые кристаллические вещества	Температура, °С	Чистые кристаллические вещества	Температура, °С
SiO ₂	1728	BeO	2610
Al ₂ O ₃	2050	ThO ₂	3050
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1910	ThO ₂	1850
MgO	2800	SiC	2700
CaO	2570	Y ₂ O ₃	2400–2600
MgO · CaO	2300	Sc ₂ C ₃	2300–2500
MgO · SiO ₂	1557	Cr ₂ O ₃	2300
2MgO · SiO ₂	1890	Fe ₂ O ₃	1560
2CaO · SiO ₂	2130	FeO · Fe ₂ O ₃	1538
3CaO · SiO ₂ *	2070	MgO · Fe ₂ O ₃	1750
MgO · Al ₂ O ₃	2135	MgO · Cr ₂ O ₃	2330
ZrO ₂	2715	FeO · Cr ₂ O ₃	2250
ZrO ₂ · SiO ₂	1700	C	3500

*Плавится инконгруэнтно с образованием расплава и нового кристаллического вещества.

Приведенные температуры плавления чистых кристаллических веществ во многих случаях не могут характеризовать даже приближенно предельных температур их рабочего состояния. Некоторые из этих материалов в атмосферных условиях возгоняются (MgO при 1900–2000°С), другие разрушаются в окислительной (С, SiC) или восстановительной (TiO₂) среде при температурах, лежащих значительно ниже температуры их плавления.

Постоянство объема при высоких температурах. Это свойство керамики характерно только для огнеупорных материалов, призванных длительно работать при высоких температурах. Продолжительная служба керамики при высоких температурах вызывает дальнейшее изменение фазового состава, перекристаллизацию и дополнительное спекание. Под влиянием этих изменений уменьшается или увеличивается объем изделий, т. е. происходит их дополнительная усадка или расширение. Таким образом, дополнительной линейной усадкой или ростом керамических изделий называют необратимые изменения их линейных размеров в результате повторного длительного нагревания при высоких температурах.

В результате большой дополнительной усадки огнеупорных изделий могут раскрываться швы кладки. Это снижает плотность, шлакоустойчивость и термическую стойкость футеровки, вызывает оседание сводов и стен и приводит к преждевременному их разрушению. Осо-

бенно отрицательно сказывается усадка огнеупоров в сводах печей. Большая дополнительная усадка может вызвать провисание и обвал сводов, несмотря на достаточную строительную прочность огнеупорного материала, из которого он выложен.

Незначительное дополнительное расширение огнеупорных изделий может положительно сказываться на стойкости кладки, особенно в сводах печей. Но чрезмерное расширение вызывает вспучивание свода, нарушение его геометрической формы и равномерности распределения напряжений. В результате возможен обвал свода. Поэтому постоянство объема огнеупорных изделий при высоких температурах наряду с их строительной прочностью является необходимым условием, обеспечивающим их надежную службу в несущих конструкциях промышленных печей и топок.

Большая часть керамических изделий под воздействием высоких температур уплотняется в результате спекания, что приводит к их дополнительной усадке. Уплотнение происходит, прежде всего, под действием сил поверхностного натяжения образующейся жидкой фазы, вызывающих ее перераспределение и взаимное сближение твердых частиц материала. Усадку вызывает также происходящая при длительном воздействии высоких температур дальнейшая кристаллизация основной слагающей кристаллической фазы, если это новообразование имеет большую плотность, чем исходный материал. Такое уплотнение может происходить в высокоглиноземистой керамике: перекристаллизация γ -глинозема (плотность 3470 кг/м^3) в α -глинозем (плотность 4000 кг/м^3) вызывают дополнительную усадку материала. Уплотняется и большинство огнеупорных изделий — периклазовых, шамотных и др.

У некоторых огнеупоров наблюдается дополнительный рост, связанный с происходящим при перекристаллизации уменьшением плотности вновь образующегося вещества. Типичным представителем таких материалов является динас. При перекристаллизации кварца, не перешедшего во время обжига в тридимит и кристобалит, плотность его уменьшается с 2650 до $2300\text{--}2320 \text{ кг/м}^3$, что вызывает дополнительный рост изделия. По аналогичным причинам дополнительный рост дают изделия из минералов силлиманитовой группы, полукислые огнеупоры, корундовые на глиняном связующем.

Керамические изделия, содержащие большое количество стекловидного вещества, к которым в первую очередь относят алюмосиликатные, при значительном перегреве иногда расширяются и вспучиваются. Обычно это расширение размягчающегося материала не имеет

ничего общего с рассмотренным выше свойством. Вспучивание связано с расширением образующихся газообразных продуктов, выход которых из пор остеклованного изделия затруднен. Огнеупорные изделия при температуре такого вспучивания находятся в размягченном состоянии, и это расширение не может вызвать разрушения всей кладки.

Дополнительная усадка или увеличение объема огнеупорных изделий в службе вызывается неполнотой завершения этих процессов в обжиге. Наибольшее постоянство объема огнеупорных материалов получают при достаточно высокой температуре и длительности их обжига. Поэтому некоторые огнеупорные изделия (главным образом шамотные и высокоглиноземистые) рекомендуют обжигать при температурах, соответствующих условиям их последующей службы. Однако чрезмерно высокая температура обжига огнеупоров также нецелесообразна. Она может вызвать остеклование и деформацию материала, что уменьшает термическую стойкость изделия (из-за остекловывания) и значительно увеличивает брак по форме и размерам.

Дополнительная усадка может быть уменьшена введением расширяющихся в обжиге добавок. Так, например, добавлением кварца удается компенсировать продолжающуюся усадку глины.

Дополнительную усадку или рост огнеупорных изделий, обозначаемые знаками (–) и (+), устанавливают повторным их обжигом при определенных температурах для каждой группы и вида изделий в зависимости от предъявляемых к ним требований, а также и условий службы.

Термическая стойкость — способность керамических материалов противостоять, не разрушаясь, колебаниям температуры при нагревании или охлаждении. Этим свойством в той или иной степени должны обладать все керамические материалы, и в первую очередь те, которые призваны служить при резко сменяющихся температурах.

В основе явлений, вызывающих термическое разрушение, лежат процессы, связанные с возникновением в материале упругих и остаточных пластических деформаций.

Резкие колебания в скорости нагрева и охлаждения имеют прежде всего керамические материалы, используемые при высоких температурах. Колебания температур испытывают футеровка промышленных печей и топок, а также многие разновидности технической керамики в электронике и энергетике. Наконец, санитарно-строительная, электроизоляционная и бытовая керамика также при службе подвергается известным сменам температур и должна обладать определенной термической стойкостью.

При резком нагревании и охлаждении в изделии возникают температурные перепады, и разные слои претерпевают неодинаковые объемные изменения, вызывающие, в свою очередь термические напряжения, которые могут быть разрывающими, сжимающими и сдвигающими в зависимости от размера и формы изделий и условий их нагрева или охлаждения. Величина термических напряжений в основном определяется перепадом температуры:

$$\tau_{т.н} = E \cdot \alpha \cdot (T_{сер} - T_{пов}),$$

где E — модуль Юнга; α — температурный коэффициент линейного расширения; $T_{сер}$ и $T_{пов}$ — соответственно температуры середины и поверхности изделия.

Если возникшие термические напряжения превышают предел прочности материала, то происходит нарушение сплошности материала.

Разрушение при резких колебаниях температуры керамики обычно проявляется в виде трещин. В плотноспекшейся керамике образуются сквозные или магистральные трещины, которые возникают и распространяются мгновенно. В пористой керамике зернистого строения трещины, обычно ограниченных размеров, возникают и распространяются постепенно, иногда вызывая разрыхления структуры изделия в зависимости от ее плотности. Уплотнение обогреваемой поверхности огнеупорного кирпича из-за спекания и дополнительной усадки усиливает скалываемость. Причиной скалывания являются напряжения, возникающие в керамическом изделии вследствие температурных перепадов при нагреве или охлаждении. Величина температурного градиента между элементарными слоями изделия, расположенными параллельно обогреваемой или охлаждаемой поверхности, зависит главным образом от условий нагрева и охлаждения, а также от коэффициента температуропроводности a , характеризующего скорость распространения температуры в материале. Следовательно, при одинаковых условиях нагрева и охлаждения чем больше теплопроводность или температуропроводность материала, тем меньше будет температурный градиент (перепад температуры) в нем.

При охлаждении сжимающиеся поверхностные слои керамики испытывают напряжение растяжения. В этом случае возникают преимущественно трещины в плоскости, перпендикулярной охлаждаемой поверхности. При нагревании расширяющиеся поверхностные слои изделия испытывают напряжения сжатия. При этом появляются трещины, преимущественно под углом 45° к нагреваемой поверхности. Так как предел прочности при растяжении много меньше такового

при сжатии, а также при сдвиге, то более сильно страдают керамические материалы при резком их охлаждении, чем при нагреве.

Способность керамического изделия противостоять относительному сдвигу зависит от его механических и упругих свойств. Упругие свойства материала характеризуются модулем упругости (растяжения или сжатия) и модулем сдвига.

Термостойкость — сложное свойство, зависящее от многих физико-керамических характеристик материала. Для теоретической оценки термостойкости керамики учеными предложено 22 критерия. Наиболее значимыми из них являются:

– критерий термического сопротивления материала (критерий R), характеризующий взаимную связь его упругих свойств и коэффициента термического расширения:

$$R = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{\sigma}{\alpha \cdot E},$$

или (при охлаждении):

$$R = \frac{\sigma \cdot (1 - \mu)}{\alpha \cdot E},$$

или (при нагреве):

$$R = \frac{\gamma}{\alpha} = \frac{\sigma \cdot \gamma}{\alpha \cdot G},$$

где ε — деформация; α — температурный коэффициент линейного расширения; σ — механическая прочность; E — модуль упругости, μ — коэффициент Пуассона; γ — деформация сдвига; G — модуль сдвига.

– критерий K , который зависит от условий нагрева или охлаждения, т. е. от вида передачи (или снятия) тепла. Этот суммарный коэффициент теплопередачи должен характеризовать количество тепла, передаваемое или снимаемое с единицы поверхности нагреваемого или охлаждаемого изделия. Не во всех случаях он зависит от коэффициентов теплопроводности α или теплопроводности λ . В условиях резкого охлаждения, например охлаждения раскаленного материала водой, когда средняя температура тела изменяется весьма мало и лишь поверхность резко охлаждается до температуры среды, величину фактора условий нагрева K приравнивают к единице. В этом случае коэффициенты α и λ материала не отражаются на температурном градиенте. При установившемся или нестационарном тепловом

режиме с изменениями в передаче или снятии тепла фактор условий нагрева характеризуется соответственно величиной коэффициента теплопроводности λ или коэффициента температуропроводности a . Тогда в формулу термического сопротивления материала вводят величину λ или a ;

– критерий S , который зависит от формы и размеров изделия, весьма сильно отражающихся на термической стойкости. Однако расчет критерия S даже для тел простейшей формы весьма сложен. Поэтому сопоставление термической стойкости различных материалов, определенной по одной и той же методике, имеет смысл лишь при строгом постоянстве формы и размеров испытываемых образцов.

Сложность непосредственного определения модулей растяжения и сдвига при различных температурах и, особенно, подсчета величины фактора формы и размеров затрудняет широкое использование этих зависимостей для практической оценки термической стойкости керамических изделий. Хотя упругие свойства многих керамических материалов при обычных и высоких температурах систематически изучались, в настоящее время нет достаточного экспериментального материала по оценке взаимной связи реальной термической стойкости и упругих свойств этих материалов.

В последнее время при рассмотрении вопросов термической стойкости определенное значение придается скорости распространения трещин, которое рассматривается как двухстадийное. На первой стадии в гомогенном плотном керамическом теле зарождение трещин, распространяющихся с большой скоростью, обуславливается коэффициентом термического сопротивления R . На второй стадии скорость распространения трещин связана с характером микроструктуры керамики. Развитие и расположение структурных микротрещин задерживает распространение и рост термических трещин, т. е. «технологические» микротрещины являются препятствием для распространения «термических» трещин.

Практика установила, что введение зернового наполнителя, увеличение его размера и количества повышает термическую стойкость. Это, по-видимому, связано с особенностью строения такого огнеупора. На границе отощающего зерна и мелкозернистой спекающейся связки в процессе обжига возникают напряжения, в результате которых образуются разрывы — микротрещины. Наличие этих микротрещин и разрывов около зерен наполнителя придает керамике в этих местах характер «точечного сцепления», что создает возможность локальной разрядки напряжений за счет взаимного сме-

щения отдельных частей структуры. Эти разрывы и микротрещины можно рассматривать и как барьер для распространения термических трещин. Для усиления образования этих микротрещин около зерен наполнителя в настоящее время предлагают искусственные меры — например, введение гидрофобных добавок, увеличивающих образование микротрещин на границе зерен наполнителя и связки. Аналогичную роль могут выполнять в определенных условиях и поры, на поверхности которых концентрируются напряжения, вызывающие образование микротрещин. Искусственным образованием микротрещин удастся повысить термическую стойкость спекшейся керамики. Например, введение в керамику из стабилизированного кубического диоксида циркония добавок моноклинной формы сопровождается значительным повышением ее термостойкости. Большие объемные изменения при полиморфном переходе моноклинной формы, различие в величине коэффициента термического расширения этих двух кристаллических фаз вызывают образование микротрещин. Замечено также, что быстрый рост в узком температурном интервале (1250–1450°С) вытянутых кристаллов корунда с добавками TiO_2 повышает термическую стойкость такой керамики. Вероятно, и в этом случае результатом перенапряжений на границе зерен является возникновение микротрещин. Аналогичные перенапряжения и образования микротрещин может вызвать анизотропия величины коэффициента термического расширения кристаллической фазы и т. п.

Кроме того, различия в величине термического расширения отдельных кристаллических составляющих или стеклофазы при определенных условиях могут привести к чрезмерным перенапряжениям, вызывающим растрескивание и разрыхление структуры и даже полное разрушение изделия (например, избыток моноклинной формы в керамике из диоксида циркония). Различные методы переработки массы и формования изделий также могут существенно изменить термическую стойкость изделий.

Помимо физико-механических свойств керамических изделий при различных температурах на термическую стойкость влияют размеры и форма изделий, а также условия их охлаждения и нагрева при службе или испытании. Размеры изделия определяют абсолютную величину относительного сдвига, а следовательно, и величину возникающих напряжений. От формы изделия зависит неравномерность возникающих местных напряжений, способствующих растрескиванию изделий при смене температур.

При температурах выше 800–1000°С многие виды керамических материалов приобретают способность к остаточной пластичной деформации. Возникающие напряжения при этих температурах могут уравниваться за счет пластических смещений в изделии. Следовательно, колебания степени нагрева в температурной области пластических деформаций не могут вызвать такого разрушения, как в области только упругой деформации, т. е. при низких температурах.

Сложность и несовершенство метода расчета термической стойкости принуждает прибегать к непосредственному ее определению. Различные методы оценки термической стойкости основываются на определенной степени разрушения испытуемого изделия или потере его прочности в результате чередующихся нагревов до той или иной температуры и охлаждений в воде или на воздухе. Полученные данные дают только сравнительную оценку и для сопоставляемых материалов их необходимо проводить на образцах одинаковых форм и размеров, исключая роль фактора S. Например, стандартный метод определения термической стойкости огнеупорных материалов (ГОСТ 7875.1–83) предусматривает нагрев торца кирпича нормальных размеров до 850 или 1300°С с последующим охлаждением в проточной воде. Мерой оценки является число теплосмен до потери кирпичом 20% своей массы за счет откалывающихся частей.

Ниже приведена термостойкость огнеупорных материалов, определяемая числом теплосмен.

Таблица 15

Термостойкость различных огнеупорных материалов

Материал	Число теплосмен
Динасовый	1–2
Шамотный:	
мелкозернистый, плотный	5–8
рядовой	10–15
крупнозернистый	25–100
Периклазовый	2–3
Периклазохромитовый	2–3
Термостойкий хромитопериклазовый	более 30

Такой режим нагрева и охлаждения, принятый при стандартном испытании, не соответствует условиям службы огнеупорных изделий в промышленных печах. Однако резкое охлаждение ускоряет разрушение испытываемых изделий, что дает возможность закончить испытание в приемлемые сроки и получить сопоставимые относительные показатели их термической стойкости.

4.4. Химическая стойкость керамики

Под химической стойкостью следует понимать способность керамического материала противостоять растворяющему или разрушающему действию жидкого, твердого или газообразного агрессивного вещества. Подразумевается, что в результате растворения или взаимодействия с твердым или газообразным веществом поверхностные слои керамики растворяются или стекают в виде жидкости или, наконец, механически разрушаются (осыпаются). Примерно 2/3 применяемых в стране огнеупоров разрушаются из-за недостаточной химической стойкости. Определенной химической стойкостью по отношению к атмосферным агентам, кислотам и щелочам должна характеризоваться глазурованная и кислотоупорная керамика.

Шлаки, образующиеся в процессе плавки металла, оксиды, образующиеся в результате нагревания слитков при горячей обработке металла, зола и шлаки сжигаемого или газифицируемого топлива, различные материалы, получающиеся при обжиге (известь, доломит), спекании (цементный клинкер) и расплавлении (стекло) при высоких температурах, соприкасаясь с огнеупорным материалом футеровки, вступают с ним в химическое взаимодействие. Пыль и пары этих материалов, подвергающихся различной термической обработке, оседают на огнеупорной футеровке и также химически с ней взаимодействуют (окислительно-восстановительные процессы). В результате на ее поверхности образуются продукты этого взаимодействия, обычно имеющие значительно более низкие температуры плавления. Эти продукты в зависимости от их вязкости и условий работы печи или топки либо стекают по стенам и сводам, либо выносятся с продуктами производства, например расплавленным металлом, стеклом, цементным клинкером, известью. В вакуумных печах испаряющийся материал керамических конструкций в виде паров или продуктов диссоциации уносится через вакуумный насос. Интенсивность такого разрушения керамической футеровки зависит, прежде всего, от химической природы огнеупора и взаимодействующего с ним шлакующего материала, а также температуры. Непрерывность этих процессов и их интенсивность определяют скорость разрушения огнеупорной футеровки.

Для ряда случаев процесс химического разрушения керамических изделий можно охарактеризовать как растворение твердого тела в жидкости. Кинетику такого растворения, согласно закону Фика, определяют следующим выражением:

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_0 - C_x) \cdot S.$$

Величины D и δ являются соответственно коэффициентом диффузии и толщиной диффузионного слоя. Непосредственно определить их для шлака при высоких температурах весьма сложно. Существуют методы расчета этих величин. Известно, что с падением вязкости жидкости (т. е. с повышением температуры расплава) скорость диффузии в ней повышается, а толщина диффузионного слоя уменьшается. Это выражается в увеличении значения D и $1/\delta$. Имеет значение и характер смачиваемости огнеупора шлаком. Под величиной S нужно понимать не только внешнюю поверхность растворяющегося твердого изделия, непосредственно омываемую растворяющим веществом, но и поверхность тех пор и трещин, в которые оно проникает. Следовательно, величина S зависит и от общей пористости изделия, и от величины и характера взаимной связи пор — от их проницаемости. Эти особенности строения определяют степень пропитывания изделия растворителем в зависимости от его химической активности и вязкости. Поэтому, чем выше плотность изделия, тем меньше поверхность соприкосновения с разрушающим агентом, а следовательно, и больше химическая стойкость.

Величина $C_0 - C_x$ характеризует степень насыщения воздействующей жидкости растворяющимся в ней материалом, так как C_x означает концентрацию раствора в данный момент, а C_0 — концентрацию насыщения. При быстром и непрерывном возобновлении растворяющего агента значение C_x практически равно нулю. Величина C_0 определяет концентрацию насыщения воздействующего расплава растворяющимся в нем керамическим материалом при данной температуре и полностью зависит от химической природы взаимодействующих компонентов.

Пример зависимости величины концентрации насыщения C_0 от химического состава алюмосиликатных огнеупоров по отношению к типичному доменному (т. е. основному) шлаку при 1450°C показан в табл. 16.

Таблица 16

Зависимость величины C_0 от содержания Al_2O_3 в огнеупоре

Содержание Al_2O_3 , %	35	40	45	60	70	99,5
Величина C_0 (1 г огнеупора в 1 г шлака)	3,3	2,2	1,9	1,15	1,0	0,5
Химический состав доменного шлака, %	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - 45$; $\text{CaO} - 47,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{MnO} = 7,7$					

При взаимодействии основных металлургических шлаков, обычно содержащих 50–75% основных оксидов CaO, MgO, FeO и MnO, с алюмосиликатными огнеупорами и динасом, в состав которых входит около 95% кислотных оксидов SiO₂ и Al₂O₃, концентрация насыщения по мере повышения температуры значительно возрастает. Следует также иметь в виду, что в результате химического взаимодействия SiO₂ и Al₂O₃ со шлаками, содержащими основные оксиды, образуются новые легкоплавкие и менее вязкие соединения. В итоге шлакоустойчивость кремнеземистых и алюмосиликатных огнеупорных материалов при температурах выше 1400–1500°C становится незначительной и быстро уменьшается при повышении температуры. При воздействии этих же шлаков на периклазовые, доломитовые, хромитопериклазовые огнеупоры, содержащие значительное количество основных оксидов MgO и CaO, разъедание шлаком незначительное. Однако при воздействии на эти же огнеупорные изделия кислых топливных шлаков или стекол положение изменится. Преобладающими оксидами в этих расплавах будут SiO₂, отчасти Al₂O₃. Сумма CaO, MgO, FeO и Na₂O в них обычно не превышает 30%. Алюмосиликатные огнеупоры, особенно с высоким содержанием Al₂O₃, окажутся по отношению к этим расплавам значительно более стойкими, чем основные огнеупоры.

Таким образом, элементы вышеприведенной формулы устанавливают роль отдельных факторов в процессе разъедания шлаком, но не дают возможности определять величину этого разъедания расчетным путем, так как прямо определить ее значение (прежде всего D и δ) довольно трудно.

Процесс поверхностного растворения характерен главным образом для алюмосиликатных огнеупоров. Разрушение магнезиальных и хромитовых огнеупоров основными железистыми шлаками протекает иначе. Высокая химическая стойкость периклаза, хромистого железняка, шпинелей и значительно меньшая устойчивость связующей части, состоящей из магнезиальной стеклофазы и монтichelлита, находящихся при обычных температурных воздействиях шлака в состоянии той или иной степени размягчения, в корне меняют характер процесса шлакоразъедания. Магнезиальное стекло вступает во взаимодействие со шлаком или оседающей пылью, обогащаясь содержащимися в них оксидами. Изменение состава, вязкости и количества этого стекла обуславливает способность его или составных частей (ионов) передвигаться в глубь огнеупора, в его более холодные части. Количество накапливающегося расплава в различных участках огнеупора зависит также и от его пористости. Таким образом, прони-

кание шлака в глубь огнеупора идет как за счет капиллярного всасывания, так и за счет диффузионных процессов. В результате в отдельных зонах огнеупорный материал насыщается более легкоплавкой жидкостью, и его фазовый состав изменяется. Особенно сильное перерождение испытывает поверхность огнеупора, обращенная в печное пространство. В зависимости от природы поглощенных веществ эта часть огнеупора может потерять необходимую огнеупорность или претерпеть такую перекристаллизацию и изменение фазового состава, которые будут способствовать его разрушению. Обычно увеличение количества жидкой фазы, снижение ее вязкости ведет к вымыванию мало растворяющейся в этой жидкости основной исходной кристаллической фазы огнеупора, например плотных зерен периклаза в кирпиче свода мартеновской печи или кристобалита в динасе.

Подобное зональное перерождение претерпевает динас в своде мартеновской печи. Известково-кремнеземистое стекло, располагающееся между кристаллами тридимита и кристобалита, является менее химически стойкой частью динаса и в первую очередь перерождается указанным путем при его взаимодействии со шлаком.

В алюмосиликатных огнеупорах подобные явления, как правило, не наблюдаются. Высокая вязкость стекловидной фазы таких материалов предотвращает проникание в нее и продвижение в ней шлакующих оксидов. Это обстоятельство, а также отсутствие резкого различия в химической природе и, следовательно, в скорости растворения стекловидной фазы и равномерно распределенных в ней мелких кристаллов муллита ведет к тому, что процесс растворения шамотных изделий в шлаке в основном протекает по поверхности их соприкосновения.

Таким образом, шлакоразъедание огнеупорных материалов зависит от химической природы шлака и огнеупора. Воздействие основного шлака на кислый огнеупор или кислого шлака на основной огнеупор при высоких температурах вызывает образование легкоплавких соединений, обуславливающих интенсивное шлакоразъедание. Следовательно, подбор шлакоустойчивого огнеупорного материала для конкретных условий службы основывается на выборе соответствующей группы огнеупорных изделий, характеризующихся определенной химико-минералогической природой.

Шлакоустойчивость огнеупорных изделий той или иной группы, обычно близких по своему химико-минералогическому составу, определяется, прежде всего, плотностью и монолитностью их строения. Поэтому для службы в условиях активного воздействия шлака необ-

ходимо применять огнеупоры максимальной плотности. В настоящее время огнеупорная промышленность имеет возможность выпускать огнеупорные изделия важнейших видов высокой плотности, порядка 10–15% пористости.

Сложность процесса шлакоразъедания связана не только с его химизмом, но одновременно и с влиянием на него ряда переменных факторов. Из них наиболее важными являются: температура взаимодействия, количество шлака и характер его возобновления, явления эрозии, сопутствующие процессу коррозии. Воспроизвести действия этих факторов в лабораторной установке крайне трудно. Наиболее реальным методом является изучение сравниваемых огнеупорных изделий в конкретных условиях их службы. Но этот сложный путь оценки шлакоустойчивости не всегда доступен. Поэтому при испытаниях выявляется лишь сравнительная устойчивость различных групп огнеупорных изделий по отношению к типичным шлакам.

Химическую устойчивость глазури по отношению к водным растворам, кислотам и щелочам следует рассматривать по аналогии с устойчивостью алюмосиликатных стекол. Такие факторы, как проницаемость, пористость, различие в растворимости отдельных составляющих структуры при растворении глазури, не имеют большого значения. Химическая устойчивость обуславливается в основном химическим составом, а именно соотношением SiO_2 к Al_2O_3 , количеством оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для глазури высоковольтных изоляторов это соотношение SiO_2 к Al_2O_3 должно составлять около 4,5–6. Процесс характеризуется кинетикой растворения гомогенного твердого тела в жидкости. При воздействии водных растворов образование при гидролизе пленки геля кремниевой кислоты задерживает растворение. Пористость кислотоупорной керамики снижает ее устойчивость. Химическая устойчивость глазури и керамики обычно оценивается по потере массы измельченного материала, обработанного соответствующим реагентом при кипячении или по другой методике. В зависимости от вида изделия потеря веса не должна превышать 2–3%. Для кислотоупорной керамики эти допуски по растворимости в зависимости от пористости лежат в пределах 2–8%.

4.5. Электрофизические свойства

Для большинства видов технической керамики, а также для ряда видов огнеупорной керамики электрофизические свойства определяют возможность ее использования в тех или иных областях. К таким

важнейшим электрофизическим свойствам относятся: электросопротивление $\rho = 1/\kappa$ Ом·см (электропроводность κ Ом⁻¹·см⁻¹); диэлектрическая проницаемость ϵ и температурный коэффициент этой проницаемости (ТК_ε); диэлектрические потери (tgδ); электрическая прочность $E_{пр}$, кВ/мм. Помимо этого сегнето- и пьезокерамика, ферромагнитная и конденсаторная керамика дополнительно характеризуются рядом специфических электрофизических свойств.

По электропроводности все материалы обычно делят на три класса:

- 1) диэлектрики с сопротивлением при 20°C более 10⁹ Ом·см;
- 2) полупроводники с сопротивлением в пределах 10⁹–10⁻² Ом·см;
- 3) проводники (как правило, металлы) с сопротивлением менее 10⁻² Ом·см.

По зонной теории проводимости твердых тел в процессах переноса тока могут участвовать электроны, находящиеся в свободной зоне (зона проводности), которая отделена от заполненной (валентной) зоны уровнями запрещенных энергетических состояний (зона запрещенная). Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости возможен при получении ими энергии, большей ширины запрещенной зоны. В полупроводниках для преодоления запрещенной зоны необходима затрата энергии в пределах от 0,1 до 3 эВ; в диэлектриках — более 3 эВ. У металлов зона проводимости прилегает к валентной зоне, и энергия, необходимая для перехода электронов из валентной зоны, мала. Так, для Na⁺, например, она равна 10⁻⁹ эВ. Ширина запрещенной зоны в общем характеризует то количество носителей электрического тока, которое может участвовать в проводимости. Для проводников и полупроводников эта проводимость обуславливается главным образом валентными электронами атомов. Проводимость диэлектриков протекает как за счет продвижения ионов — носителей зарядов, так и электронов.

Электропроводность. Керамические диэлектрики характеризуются в основном ионным строением кристаллической решетки. При наложении электрического напряжения на диэлектрик в последнем появляется ток проводимости. Проводимость обусловлена направленным движением носителей зарядов под воздействием внешнего поля. Носителями тока в керамике могут быть электроны, ионы, дырки или те и другие (смешанная проводимость).

Удельная электропроводность выражается в общем случае зависимостью:

$$\kappa = q \cdot n \cdot \nu,$$

где q — заряд носителя; n — концентрация носителей, см⁻³; ν — подвижность, см²/с·В.

Подвижность ионов при повышении температуры увеличивается.

Концентрация ионов, способных к передвижению, зависит от таких дефектов кристаллической решетки, как нахождение их в междоузлии и вакансии.

Одной из важнейших особенностей проводимости изоляторов является ее увеличение с температурой. Так как концентрация и подвижность носителей зарядов находятся в экспоненциальной зависимости от температуры, то и проводимость будет иметь этот характер, а именно

$$\chi = \chi_0 \cdot e^{-Q/R \cdot T},$$

где χ_0 — предэкспоненциальный множитель, равный величине χ при T_∞ ; Q — энергия активации носителей зарядов; R — постоянная Больцмана; T — температура, К.

Феноменологически керамические материалы обнаруживают два вида проводимости: примесную и собственную (рис. 9). Примесная проводимость определяется в основном природой и концентрацией чужеродных атомов. Собственная проводимость характеризует данный материал и не зависит от количества примесей, так как концентрация собственных носителей тока здесь значительно выше концентрации таковых за счет примесей. Поэтому проводимость определяется только концентрацией и подвижностью собственных носителей зарядов. Ионы примеси, прежде всего входящие в стеклофазу с неупорядоченной решеткой, обладают большей подвижностью при более низких температурах, чем собственные носители тока диэлектрика. Особо большая подвижность носителей тока в стеклофазе обусловлена наличием ионов щелочных металлов Li, Na, K. Электропровод-

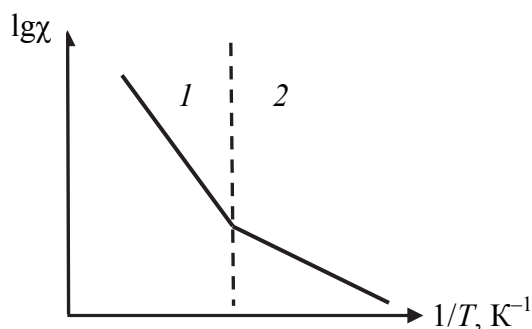


Рис. 9. Характер кривой электропроводности керамики: 1 — область примесной проводимости; 2 — область собственной проводимости

ность стекол носит характер электролитический, т. е. электрический заряд переносится ионами, передвигающимися в решетке. В этих условиях передвижения ионов концентрация их у анода и катода со временем изменяется. Введение щелочно-земельных оксидов с большим ионным радиусом в стекловидную фазу задерживает дрейф ионов щелочных металлов. Такая трехкомпонентная фаза, особен-

но содержащая ионы Ba^{2+} , имеющего ионный радиус 0,138 нм, задерживает передвижение ионов, т. е. уменьшается примесная электропроводность.

Проводимость поликристаллической керамики складывается из проводимости различных фаз, входящих в эту керамику. Проводимость кристаллов диэлектрика высокой чистоты невелика; проводимость границ зерен мало отличается от проводимости кристалла, следовательно, размеры кристаллов диэлектрика в этом случае мало влияют на электропроводность; электропроводность стекловидной фазы сильно увеличивается при повышении температуры, поэтому скопление этой фазы по границам зерен влияет на величину проводимости. Пора как таковая имеет низкую электропроводность. Поэтому керамика с изолированными пора́ми меняет электропроводность в соответствии с объемом пор. Однако при ином характере распределения пор решающую роль играет электропроводность так называемой «сплошной матрицы». Аналогичное влияние на проводимость оказывает и характер распределения примесей.

В общем случае изменение электропроводности с изменением температуры описано уравнением вида:

$$\chi = \chi_1 \cdot e^{-Q/R \cdot T} + \chi_2 \cdot e^{-Q/R \cdot T},$$

где первый член выражает зависимость электропроводности в области собственной проводимости, а второй — примесной.

Часто электропроводность обусловлена движением различных видов носителей зарядов. В этом случае полная величина проводимости будет складываться из проводимости за счет различных носителей тока:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_n.$$

Исходя из различных видов носителей зарядов в керамике можно выделить следующие механизмы электропроводности:

– катионная проводимость. Подвижными являются положительно заряженные катионы. Они выделяются у катода, нейтрализуясь, образуют атомы вещества. К материалам с катионной проводимостью относятся стеатитовая, муллитовая керамика;

– анионная проводимость. Подвижными являются отрицательные ионы. Керамика на основе ZrO_2 с различными стабилизирующими оксидами имеет этот тип проводимости;

– анионно-катионная проводимость. Подвижными являются и положительные, и отрицательные ионы. Они выделяются у катода и анода и нейтрализуются;

– электронная проводимость. Носителями заряда являются электроны; такая проводимость характерна для полупроводников.

Перечисленные виды электропроводности часто накладываются один на другой.

Электропроводность диэлектриков больше принято выражать в обратной величине по удельному объемному сопротивлению ρ_v (Ом·см), равному сопротивлению куба с ребром 1 см: $\rho_v = 1 / \chi_v$, соответственно электропроводность χ_v Ом⁻¹·см⁻¹.

При нормальной температуре и невысокой влажности воздуха изоляционная керамика имеет сопротивление более 10¹⁴ Ом. За счет адсорбции поверхностью керамического материала паров воды, газов и других загрязнений поверхностная проводимость κ_s может быть значительной по сравнению с объемной χ_v . Для уменьшения поверхностной проводимости керамика не должна иметь открытой пористости и необходимы специальные меры по очистке поверхности (термообработка и т. п.). Характеристикой данного материала является лишь объемная проводимость — χ_v .

Диэлектрическая проницаемость является мерой поляризации материала. Диэлектрик, введенный в электрическое поле, взаимодействует с этим полем. Это взаимодействие обуславливается теми носителями зарядов, которые находятся в диэлектрике и могут перемещаться. Энергия, затрачиваемая на данные процессы, несколько нейтрализует приложенное электрическое поле. Следовательно, часть энергии этого поля расходуется на поляризацию P , откуда

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P = \epsilon \cdot E,$$

где D — общая плотность электрических зарядов; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума (воздуха); E — напряженность электрического поля; P — поляризация; ϵ — диэлектрическая постоянная.

С другой стороны, поляризация определяется поверхностной плотностью связанных зарядов, которая равняется дипольному моменту на единицу объема материала:

$$P = N \cdot \mu,$$

где N — число диполей в единице объема; μ — средний дипольный момент.

Для различных видов керамических электроизоляционных материалов можно выделить следующие механизмы поляризации:

а) электронно-деформационная поляризация P_s , обуславливается таким воздействием электрического поля, которое вызывает смещение центров тяжести отрицательно заряженного электронного облака по

отношению к положительно заряженному ядру атома. Этот механизм поляризации возникает мгновенно и не характерен для большинства керамических материалов, имеющих в основном ионные связи;

б) ионно-деформационная, или атомная, поляризация $P_{и}$ характерна для керамики, имеющей ионные связи, и обусловливается взаимным перемещением положительно и отрицательно заряженных ионов;

в) релаксационная поляризация $P_{р}$ возникает за счет ослабления электрическим полем хаотического теплового движения ионов и избыточных электронов в направлении поля;

г) поляризуемость пространственного заряда $P_{п.з}$ — в этом случае объектом поляризации являются подвижные заряды, которые могут быть задержаны какими-нибудь поверхностями раздела или захвачены какими-либо структурными дефектами, в результате чего они не достигают электродов и их заряд остается нескомпенсированным;

д) спонтанная (самопроизвольная) поляризация $P_{с}$ появляется за счет образования участков-доменов с одинаково направленной поляризацией без приложения внешнего поля. Она наблюдается у сегнетоэлектрических и магнитных материалов.

Полная поляризуемость диэлектрика может быть представлена как сумма вышеперечисленных величин:

$$P = P_{э} + P_{и} + P_{р} + P_{п.з} + P_{с}.$$

Наиболее быстро протекающим процессом поляризации, успевающим следовать за изменением частоты поля, является электронная (при частотах электрического поля, не превышающих частот собственных колебаний электронов, т. е. 10^{16} 1/с). Остальные процессы поляризации, происходящие за счет других механизмов, могут следовать за электронной поляризацией, а во многих случаях отставать от нее.

В различных видах керамики преобладает тот или иной механизм поляризации. Кристаллическая керамика из оксидов с ионной связью, содержащая и не содержащая стеклофазу, а также стекла с незначительным содержанием щелочных оксидов обладают преимущественно ионной поляризацией. Керамические диэлектрики с перовскитовой структурой характеризуются преимущественно электронной поляризацией.

Диэлектрическая проницаемость служит мерой поляризации вещества, ее принято выражать по отношению к вакууму или воздуху. Поэтому единица диэлектрической проницаемости керамического материала есть отношение емкости конденсатора на его основе к емкости конденсатора с вакуумным или воздушным зазором:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_{\text{в}}},$$

где C и $C_{\text{в}}$ – емкость конденсаторов соответственно из данного материала и с воздушным зазором.

Главной характеристикой конденсатора является его электрический заряд Q , который может быть в нем сохранен. Величину этого заряда определяют выражением

$$Q = C \cdot \gamma,$$

где C – емкость конденсатора; γ – приложенное напряжение.

В переменных полях диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной. Смещение электрических зарядов исключает электронную поляризацию и не всегда следует в фазе с частотой приложенного поля, т. е. суммарная поляризация будет состоять из двух составляющих – синфазной и сдвинутой по фазе. Следовательно, суммарная (истинная) диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{и}}$ будет складываться из двух составляющих: действительной $\varepsilon_{\text{д}}$, соответствующей синфазной поляризации, и мнимой, $\varepsilon_{\text{м}}$, соответствующей поляризации, сдвинутой по фазе. Откуда $\varepsilon_{\text{и}} = \varepsilon_{\text{д}} - I \cdot \varepsilon_{\text{м}}$, где $I = \sqrt{-1}$. При частоте $\nu = 0$ действительная часть диэлектрической проницаемости равна статической диэлектрической проницаемости (ε в постоянном статическом поле), а мнимая часть равна нулю.

По величине диэлектрической проницаемости, зависящей от структуры и химического состава, керамические диэлектрики могут быть разделены на три группы:

1) с низкой диэлектрической проницаемостью, $\varepsilon < 10$. К ним относят керамику на основе чистых оксидов — Al_2O_3 , MgO и др., различные виды фарфора, стекла и т. д.;

2) со средней диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 10\text{--}1000$. Это группа титанатов, например CaTiO_3 , MgTiO_3 ;

3) с высокой диэлектрической проницаемостью, $\varepsilon > 1000$. К ним относят BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , BiTiO_3 и растворы на их основе.

В первой группе ε обуславливается в основном электронной и ионной поляризуемостью, которая обычно не зависит от характера структуры и имеет незначительные величины.

Высокая диэлектрическая проницаемость некоторых материалов (BaTiO_3 , PbTiO_3 и др.) объясняется тем, что даже в отсутствие внешнего поля в материале имеются произвольно ориентированные участки однородной поляризации (домены). Материалы, относящиеся к этому

классу, например обладающие структурой перовскита BaTiO_3 , PbTiO_3 и др., называются сегнетоэлектриками. Полная поляризация сегнетоэлектрических материалов и, следовательно, их диэлектрическая проницаемость будут в основном определяться спонтанной поляризацией. Спонтанная поляризация существует при низких температурах вплоть до некоторой максимальной температуры, называемой сегнетоэлектрической точкой Кюри. По-видимому, сильное тепловое движение атомов при температурах, превышающих температуру Кюри, является достаточным для разрушения эффекта направленного смещения ионов в элементарных ячейках.

Частота электрического поля до 10^{10} Гц оказывает малое влияние на диэлектрическую проницаемость.

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon$. Проницаемость керамических материалов изменяется с температурой в соответствии с характером изменения их поляризации. Для обычных диэлектриков с ионной и электронной поляризацией повышение температуры сопровождается некоторым увеличением подвижности ионов и увеличением дефектности кристаллической решетки, что вызывает увеличение или уменьшение поляризации, а следовательно, и изменение диэлектрической проницаемости. Для диэлектриков с кристаллической решеткой типа перовскита со спонтанной поляризацией влияние температуры имеет сложную зависимость. Исходя из характера зависимости величины диэлектрической проницаемости от температуры, керамические материалы разделяются на два класса:

- а) с почти линейной зависимостью ϵ от температуры;
- б) и с резко нелинейной зависимостью ϵ (в основном сегнетокерамические материалы).

Температурную зависимость ($TK\epsilon$) находят из выражения

$$TK\epsilon = \frac{\epsilon}{\partial T} \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$$

и связывают с характером изменения плотности вещества и изменением поляризуемости ионов.

Следует отметить, что $TK\epsilon$ керамических материалов является характеристикой, чрезвычайно чувствительной к особенностям структуры керамики, наличию примесей и т. п. Значения $TK\epsilon$ различных керамических материалов приведены в табл. 17.

Значение $TК\epsilon$ некоторых керамических материалов

Материал	$TК\epsilon \cdot 10^6 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале 20–80 $^\circ\text{C}$
SrTiO ₃	–2500
CaTiO ₃	–1500
TiO ₂	–850
BaZrO ₃	–350
ZrTiO ₄	–1060
MgTiO ₄	+60
MgTiO ₃	+70
SrZrO ₃	+100
CaSnO ₃	+110
SrSnO ₃	+180

Наибольшую ценность представляет керамика с низким $TК\epsilon$, позволяющая обеспечить температурную стабильность электрических схем, включающих керамический диэлектрик.

Диэлектрические потери (или угол диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$) являются наиболее важной характеристикой электроизоляционной керамики, на которой основывается выбор данного материала для службы в радиоэлектронике и электротехнике.

Диэлектрические потери при высоких напряжениях и частотах вызывают нагрев диэлектрика, причем рассеиваемую мощность P подсчитывают по формуле

$$P = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \text{tg}\delta, \text{ Вт},$$

где U – напряжение; ω – угловая частота; C – емкость диэлектрика с электродами; $\text{tg}\delta$ – угол диэлектрических потерь.

Диэлектрические потери обуславливаются рядом физических процессов, протекающих в диэлектрике при наложении на него электрического поля, а именно: а) поляризацией диэлектрика; б) сквозной электропроводностью; в) процессами, связанными с неоднородной структурой – наличием полупроводящей фазы, газовых включений, влаги и т. д.

К потерям при поляризации относятся ионно-релаксационные, электронно-релаксационные, резонансные и потери за счет спонтанной поляризации.

Диэлектрические потери малы при низких и сверхвысоких частотах достигают максимума в области частот электрического поля, приближающихся к собственной частоте колебаний ионов и электронов (около 10^{14} – 10^{16} Гц).

Ионно-релаксационные потери имеют керамические материалы на основе Al_2O_3 , MgO и других чистых оксидов; электронно-релаксационные потери характерны для электронных полупроводников.

Потери за счет спонтанной поляризации имеют сегнетоэлектрики при температурах ниже точки Кюри (BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3). Они обусловлены релаксацией доменов сегнетоэлектрика. Поведение домена в электрическом поле аналогично поведению иона. Отставание переориентации домена от изменения частоты и вызывает рассеяние энергии поля.

Диэлектрические потери за счет сквозной электропроводности приобретают существенное значение при высоких температурах. Оказывается, степень рассеяния энергии в этом случае пропорциональна проводимости (κ) при работе на переменном токе, т. е.

$$\kappa = \omega \cdot \varepsilon'' = \omega \cdot \varepsilon' \cdot \text{tg}\delta,$$

откуда

$$\text{tg}\delta = \frac{\kappa}{\omega \cdot \varepsilon'},$$

где $\omega \cdot \varepsilon''$ – коэффициент диэлектрических потерь; ε' – диэлектрическая проницаемость.

Так как проводимость диэлектрика растет экспоненциально с температурой, то следует ожидать, что и диэлектрические потери за счет проводимости будут изменяться по этому закону.

Диэлектрические потери за счет наличия полупроводящей фазы, газовых включений, влаги обусловлены увеличением сквозной проводимости диэлектрика. Особенно велики потери при наличии влаги или загрязнений поверхности. Потери в этом случае происходят за счет поверхностной проводимости диэлектрика и зависят от влажности воздуха, состояния поверхности диэлектрика и т. д. И, наконец, потери за счет наличия пор. При наличии закрытой пористости и достаточно высоких напряженностей электрического поля имеет место ионизация газовых включений, что, в свою, очередь увеличивает диэлектрические потери.

Таким образом, суммарные диэлектрические потери будут складываться из составных частей за счет различных потерь, перечисленных выше:

$$\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_{\text{п}} + \text{tg}\delta_{\text{сп}} + \text{tg}\delta_{\text{н}},$$

где $\text{tg}\delta_{\text{п}}$ – потери за счет поляризации; $\text{tg}\delta_{\text{сп}}$ – потери за счет сквозной проводимости; $\text{tg}\delta_{\text{н}}$ – потери за счет неоднородности структуры.

Электрической прочностью керамики называют ее способность противостоять пробивному действию приложенного электрического поля, выражается она пробивным напряжением в киловольтах, деленным на толщину диэлектрика в сантиметрах или миллиметрах.

Электрический пробой керамических изоляционных материалов под действием приложенного поля может происходить различными путями. Различают пробой твердых диэлектриков четырех видов:

- 1) электрический однородных диэлектриков;
- 2) электрический неоднородных диэлектриков;
- 3) тепловой;
- 4) химический.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов создается электронная лавина. Чистый электронный пробой характерен для монокристаллов, т. е. однородных диэлектриков, а электрокерамика, всегда содержащая газовые включения, разрушается в электрическом поле вследствие других форм пробоя. Электрический пробой керамических диэлектриков характеризуется быстрым развитием, он протекает за время менее 10^{-7} – 10^{-8} с.

Электрическая прочность керамики зависит в значительной степени от однородности структуры. Поэтому керамический материал имеет более низкие пробивные напряжения, чем стекла. Тепловой пробой возникает тогда, когда количество тепла, выделяющегося в диэлектрике за счет проводимости χ или потерь $\text{tg}\delta$, превышает количество тепла, которое может рассеиваться в нем при данных условиях. В местах перегрева проводимость значительно увеличивается, и ток может достигать величины, достаточной для пробоя диэлектрика.

Химический пробой керамики имеет место при повышенной температуре и высокой влажности воздуха. Химический пробой требует для своего развития длительного времени, поскольку он связан с явлением электровосстановления, переходом ионов в атомы или ионы пониженной валентности. Химической пробой тесно связан с электропроводностью; наличие щелочных оксидов способствует возникновению химического пробоя.

Таким образом, увеличение концентрации проводящих ионов щелочных металлов и неоднородность строения керамики снижают пробивное напряжение. Величина пробивного напряжения для типичных видов керамических диэлектриков характеризуется следующими данными (табл. 18).

Пробивная напряженность различных видов диэлектриков

Материал	Пробивная напряженность, кВ/мм
Фарфор:	
высоковольтный	28
глиноземистый	35–40
Керамика:	
клиноэнстатитовая	40
корундовая вакуумплотная	50–53
теоретической плотности	50–60
Известковонатриевое стекло	30

Как правило, электрическая прочность при температурах до 200°С уменьшается незначительно, а при дальнейшем повышении температуры заметно падает вследствие увеличения электропроводности.

4.6. Магнитные свойства

В электро- и радиотехнике важную роль играют магнитные материалы — металлические и керамические, с помощью которых удается превратить электрическую энергию в механическую работу и наоборот. Основным препятствием для применения металлических магнитов, особенно при высоких частотах, являются вихревые токи, вызывающие в них большие потери электромагнитной энергии. Ограничить мощность вихревых токов удалось в магнитодиэлектриках, ферритах, обладающих высоким электрическим сопротивлением и очень низкой добротностью — более 1000 единиц. Однако ферриты имеют низкую намагниченность насыщения, что ограничивает их применение в мощном оборудовании электроэнергетики — генераторах, трансформаторах, к тому же некоторые из них более дороги, чем металлические магниты.

Магнитные свойства у ферритов вызваны образованием магнитных моментов в атомах, ионах, молекулах, например у переходных элементов, редкоземельных элементов и актиноидов, имеющих частично заполненные внутренние электронные оболочки, или в атомах и молекулах металлов, содержащих нечетное число электронов. Таким образом, магнитный момент m_B атома, выражаемый в магнетонах Бора, складывается из орбитального момента и спинового момента электрона. В ферритах орбиты электронов связаны в решетке за счет химических связей так, что орбитальные моменты в значительной

степени «заморожены». Поэтому главный вклад в величину их магнитного момента вносится спинами электронов. Проявление свойств в микрообъемах материала оказывается заметным при согласованной ориентации элементарных магнитных моментов в виде магнитных доменов, которые образуются при температурах ниже магнитной точки Кюри. Таким образом, основным свойством ферромагнитного состояния вещества является самопроизвольная (спонтанная) намагниченность без приложения внешнего магнитного поля. При неупорядоченном расположении доменов направления векторов их магнитных моментов различны и равновероятны, поэтому магнитный поток такого тела во внешнем пространстве равен нулю.

Магнитные материалы, в которых наблюдается взаимно параллельное расположение спинов, называют ферромагнетиками; при антипараллельном расположении — антиферромагнетиками. При антипараллельном расположении спинов, если их суммарный магнитный момент не равен нулю, вещества относят к ферримагнетикам.

Под влиянием внешнего магнитного поля ферромагнетики начинают намагничиваться, что выражается в увеличении размеров тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением магнитного поля (смещение границ доменов) и в повороте векторов магнитных моментов в направлении поля (процесс ориентации).

Керамические магнитные материалы — ферриты — относят к ферромагнетикам. Их свойства зависят от структуры. Одной из особенностей ферритов, как и ферромагнетиков, является нелинейная зависимость их намагниченности I , а следовательно, и индукции B от напряженности магнитного поля H .

Между этими величинами существуют следующие соотношения:

$$I = \chi \cdot H;$$

$$B = (1 + \chi) \cdot H;$$

$$\mu = 1 + \chi,$$

где χ — магнитная восприимчивость; μ — магнитная проницаемость.

Значения могут быть отрицательными и положительными. Вещества, имеющие положительную восприимчивость, называют парамагнетиками, а отрицательную — диамагнетиками. Диамагнетики и большинство парамагнетиков имеют незначительную (10^{-4} – 10^{-7}) восприимчивость. Небольшая часть ферромагнетиков и ферриты имеют высокое значение восприимчивости, иногда более 10^3 .

Предел значения магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называется начальной магнитной проницаемостью μ_n . При определенной напряженности поля она достигает максимума μ_m и снижается до 1 при очень высоких полях.

Магнитная проницаемость существенно зависит от температуры. Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости должен быть по возможности мал в интервале рабочих температур.

Намагниченность ферромагнетика при увеличении температуры уменьшается. При достижении некоторой температуры ферромагнитные свойства резко ухудшаются, и при критической температуре, называемой температурой или точкой Кюри (ТС), ферромагнетик превращается в парамагнетик.

4.7. Правильность формы и точность размеров керамики

Специфическая особенность керамического производства заключается в оформлении сырца-заготовки из исходного порошка и в последующем его обжиге. Это обуславливает усадку сырца и связанные с ней неизбежные отклонения от первоначальных размеров. Величина этой усадки, а следовательно, и степень отклонения от первоначальных размеров зависит от принятой технологии и колеблется в весьма широких пределах — от долей до 15–20%. Имеются различные технологические приемы, позволяющие уменьшить величину усадки сырца в обжиге, а также обеспечить максимальную ее равномерность в различных направлениях, что особенно важно для сохранения правильности формы и размеров. Во многих случаях эти технологические мероприятия недостаточны для достижения необходимой для потребителя точности размеров. Прежде всего, высокую точность с допусками по размерам порядка десятых и сотых долей миллиметров предъявляют к изделиям для радиоэлектроники, энергетики, конструкционной керамики. В этих случаях готовые изделия обтачивают и шлифуют.

Особое значение приобретает достижение правильности формы и размеров в массовом производстве огнеупоров, механическая обработка которых допустима лишь в очень ограниченном объеме. Обуславливается это тем, что наиболее слабой и уязвимой частью кладки являются швы. Более быстрому растворению в шлаке материала, заполняющего швы, способствует его меньшая плотность и прочность по сравнению с обожженным изделием. В результате усадки материал, заполняющий толстые швы, отрывается от связываемых огнеупорных

изделий и выкрашивается. Это увеличивает поверхность соприкосновения шлака и горячих газов с огнеупорными изделиями, что снижает шлакоустойчивость и термическую стойкость футеровки в целом. Определенное значение в деле достижения правильности кладки и постоянства толщины швов имеет точность размеров облицовочных и других строительных материалов.

Величины усадки (или расширения) спрессованного сырца в сушке и обжиге, колебания этих величин как для отдельных изделий, так и в одном изделии по различным направлениям вызывают отклонения от заданных размеров. Эти колебания величины усадки или расширения обусловлены непостоянством свойств сырья или отклонениями от принятого технологического режима при производстве полуфабрикатов и изделий, например колебаниями в соотношении отдельных компонентов, их зерновом составе, степени увлажнения и равномерности его распределения, величине прессового давления и пр. Повышение точности размеров и правильности формы изделий связано с усовершенствованием технологического процесса, механизацией и автоматизацией отдельных его стадий, а также с надлежащим контролем производства. Современные методы формования изделий из полусухих сильно отощенных масс, дающих небольшую суммарную усадку, облегчают получение изделий с относительно высокой степенью точности размеров.

Допустимые отклонения от размеров регламентируются соответствующими стандартами. Для строительного и облицовочного кирпича допустимы отклонения около 3%; для плиток в зависимости от сортности — до 1–2%; для огнеупоров — до 1,5–2%. Для ряда изделий технической керамики эти отклонения не должны превышать десятых и сотых долей миллиметра.

5. ОСНОВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ

Сырьевые материалы, используемые в производстве керамических изделий, разделяются на основные и вспомогательные. Основные сырьевые материалы, в свою очередь, делятся на пластичные (глинистые) и непластичные. Глинистыми материалами являются каолины, огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие глины, в том числе и пластифицирующие добавки — бентониты. Непластичные материалы в зависимости от характера действия разделяют на отошающие — шамот, получаемый путем обжига глин и каолинов, бой обожженных изделий, кварцевый песок и другие; флюсующие или плавни — полевошпат или его заменители — пегматит, нефелиновый сиенит, тальк, доломит, мел и др.; а также выгорающие и пластифицирующие связующие, поризующие и другого специального назначения.

5.1. Глинистые материалы

5.1.1. Образование глин, их классификация

Глинами называют тонкодисперсные осадочные горные породы, состоящие в основном из гидроалюмосиликатных минералов и способные при затворении водой образовывать легко деформируемую пластичную массу, которая сохраняет приданную ей форму, а после высыхания и обжига приобретает камнеподобное состояние. Кроме гидроалюмосиликатов в глинах присутствуют различные примеси.

Образование глинистых минералов связано с длительными сложными геологическими процессами. Полагают, что образованию гидроалюмосиликатов способствовали механическое выветривание горных пород, биохимическое разложение под влиянием жизнедеятельности «силикатных» бактерий и химическое воздействие горячих растворов фторидов, хлоридов, боридов, сернистых и других соединений. На примере механического выветривания полевых шпатов — основной составной части магматических пород (гранитов, гнейсов, базальтов) — можно представить образование некоторых глинистых минералов, в частности каолинита:



Наряду с глинистыми минералами и кремнеземом в продуктах разложения могут содержаться поташ, магнезит, гематит, лимонит и другие минералы, а также примеси материнских пород.

Продукты выветривания магматических пород подразделяют на первичные (элювиальные), находящиеся на месте образования, и вторичные (осадочные), перенесенные на другие места. Среди вторичных месторождений различают три вида в зависимости от условий переноса продуктов выветривания. Дождевые и талые воды, смывая породы, образовали делювиальные месторождения глин, которые располагаются вблизи местонахождения материнской породы. Для них характерны слоистые напластования, неоднородный состав и наличие многочисленных примесей.

При переносе пород ветрами по окраинам пустынь образовались месторождения лессовидных глин, обладающих пористым строением и значительной дисперсностью (пылеватостью). В результате движения и таяния ледников возникли ледниковые месторождения глин, которые характеризуются линзообразным залеганием и сильной засоренностью каменистыми включениями.

Наряду с отложениями глинистых минералов формировались и другие осадочные породы, отличающиеся составом. При движении земной коры породы сминались, перемешивались, покрывались морем или, напротив, выходили из него. При высыхании морей осаждались растворимые и малорастворимые соли, в частности карбонаты кальция и магния, а также тонкодисперсный кремнезем. Древние леса служили источником образования углей, довольно часто перемешанных с глинами в виде углистых примесей.

Это объясняет различный характер строения глинистых минералов, присутствие в глинах многочисленных и разнообразных примесей, а также неоднородность состава глин не только разных районов, но и в пределах одного месторождения.

5.1.2. Вещественный, химический и гранулометрический составы глин

Свойства глинистых материалов определяются их минералогическим (вещественным), гранулометрическим и химическим составом. Состав глинистых материалов влияет на технологические свойства сырья — пластичность, связность и связующую способность, воздушную и огневую усадку, огнеупорность, температуру и интервал спекания и другие — и в значительной мере предопределяет области возможного использования сырья (тонкая или грубая керамика и др.).

Минералогический состав характеризуется наличием в глинистом сырье глинообразующих минералов. В зависимости от минералогического состава глин их делят на мономинеральные и полиминеральные. Кроме истинно глинистых минералов в глинах содержатся примесные минералы в виде остатков материнской породы, продуктов разложения, растворимых солей.

Среди глинистых минералов наиболее распространены каолинит, галлуазит, монтмориллонит, гидрослюда, хлорит. Минералы глин имеют преимущественно слоистое (листовое) строение. Относительно небольшую группу представляют ленточные глинистые минералы, например палыгорскит. Кристалличность минералов глин колеблется от совершенных кристаллов до структурно неупорядоченных фаз, вплоть до аморфных (аллофан). В зависимости от преобладания того или иного глинистого минерала глины условно подразделяют на семь групп: каолинитовые, гидрослюдистые, монтмориллонитовые, гидрослюдисто-каолинитовые, монтмориллонито-каолинитовые, монтмориллонито-гидрослюдистые и полиминеральные, содержащие три и более глинистых минерала.

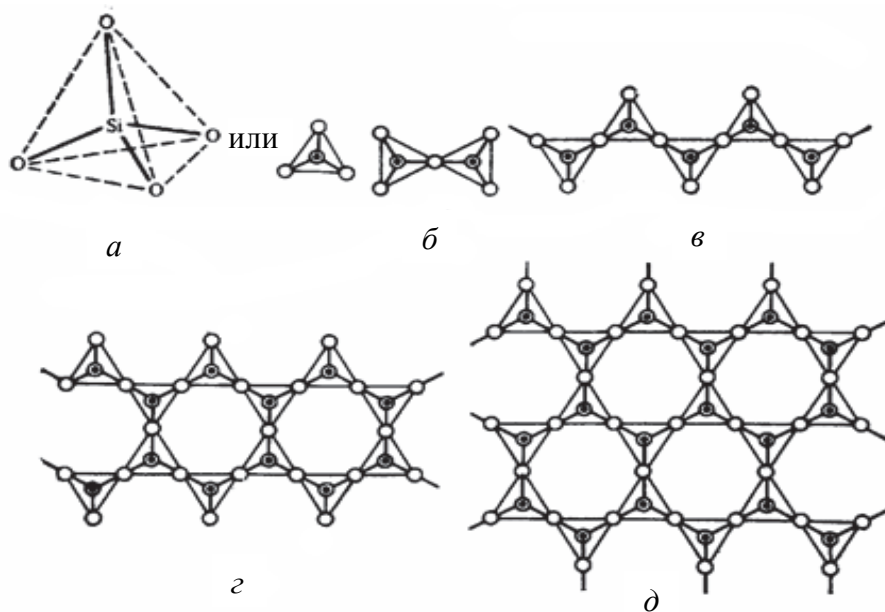


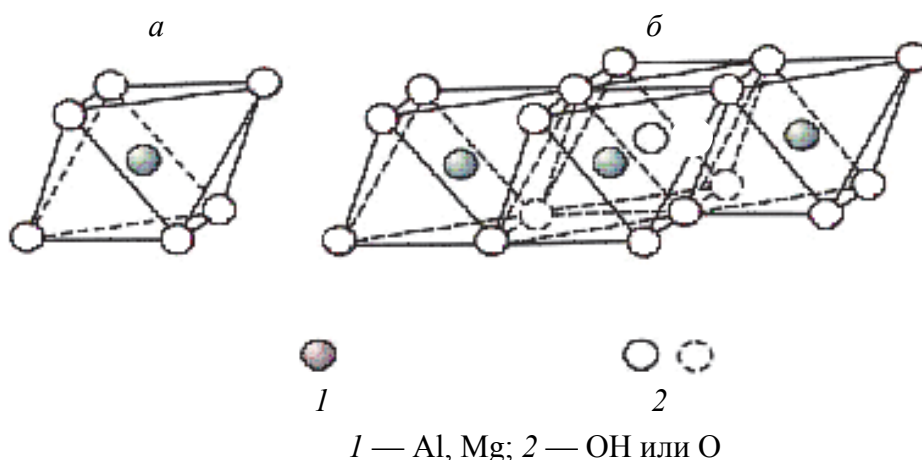
Рис. 10. Тетраэдрический кремнекислородный слой:

а — отдельный тетраэдр; *б* — сетка (лист) тетраэдров в перспективе;
в — цепочка тетраэдров; *г* — лента тетраэдров; *д* — слой тетраэдров

В соответствии с общими представлениями основной структурный мотив слоистых глинистых минералов — это двух-, трех- или четырехслойные пакеты, состоящие из тетраэдрических и октаэдриче-

ских слоев (листов). Тетраэдрический слой образован кремнекислородными тетраэдрами SiO_4 , в которых ионы кислорода ($r_{\text{O}} = 0,132$ нм) окружают сравнительно малые ($r_{\text{Si}} = 0,039$ нм) ионы кремния (рис. 10, *a*). Тетраэдры сгруппированы так, что создают повторяющуюся гексагональную сетку, образующую плоский лист толщиной 0,493 нм, причем все вершины тетраэдров обращены в одну сторону, а основания лежат в одной плоскости (рис. 10, *z*).

Другой характерный слой образуют октаэдры из двух рядов плотноупакованных ионов кислорода или гидроксила с ионами алюминия, реже магния либо железа, расположенными на равном расстоянии от шести ионов кислорода (или гидроксила) (рис. 11).



1 — Al, Mg; 2 — OH или O

Рис. 11. Октаэдрический слой:

a — отдельный октаэдр; *б* — сетка (лист) октаэдров

В случае заполнения октаэдрических пустот алюминием или другими трехзарядными катионами при образовании слоя должно быть занято только $2/3$ их части, чтобы сбалансировать по зарядам структуру. По аналогии со строением гидраргиллита $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ такие слои называют гидраргиллитовыми (гиббситовыми). Их классифицируют как диоктаэдрические и обозначают символом $2/3$. Если октаэдрические пустоты заполнены магнием или другими двухзарядными катионами, то для компенсации зарядов необходимо заполнение всех возможных позиций аналогично строению минерала брусита $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Такие слои называют бруситовыми, а структуры с пакетами, содержащими бруситовые слои, называют триоктаэдрическими и обозначают $3/3$. Поскольку отношение ионных радиусов алюминия ($r_{\text{Al}} = 0,057$ нм) и кислорода равно 0,43, что близко к граничному между октаэдрическим и тетраэдрическим окружением значению (0,414), то ион алюминия в глинистых минералах может находиться как в шестерной, так

и в четверной координации: в первом случае в гидраргиллитовых слоях, во втором — изоморфно замещая кремний в кремнекислородных тетраэдрах. Для иона магния ($r_{Mg} = 0,078$ нм) в соответствии с отношением r_{Mg}/r_O наиболее характерна шестерная координация и размещение в бруситовых слоях. Толщина октаэдрического слоя в структурах глинистых минералов составляет 0,505 нм.

Тетраэдрический и октаэдрический слои могут чередоваться в глинистых минералах различным образом, образуя несколько характерных групп. Отсюда и главный классификационный признак глинистых минералов — определенное сочетание слоев. По этому признаку в соответствии с представлениями Грима различают несколько структурных групп глинистых минералов.

1. Двухслойные — один тетраэдрический и один октаэдрический слой (диформное строение; обозначают 1 : 1; условное изображение дано на рис. 12, *а*). Их подразделяют на группы каолинита (каолинит, диккит, накрит) и галлуазита (галлуазит, энделлит).

2. Трехслойные — два тетраэдрических и между ними один октаэдрический слой (триформное; 2 : 1; рис. 12, *б*), подразделяющиеся на следующие группы: монтмориллонита (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, вермикулит) — минералов, способных набухать, и иллита — минералов, не способных набухать.

3. Четырехслойные — пакеты типа 2 : 1 чередуются со слоями брусита или гиббсита (тетраформное; 2 : 1 : 1; рис. 12, *в*) — группа хлорита.

4. Слоисто-ленточные (группа сепиолита, палыгорскита).

5. Аморфные минералы (группа аллофана).

Периодически закономерно повторяющиеся слои и листы в элементарном сочетании образуют пакет, толщина которого (или межпакетное расстояние) является характерной для каждого глинистого минерала величиной, позволяющей их различать рентгенографически. Видимые под микроскопом пластинки глинистых минералов состоят из нескольких таких пакетов.

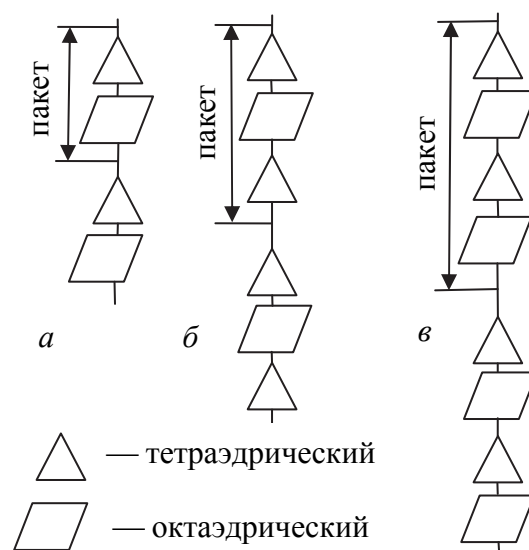


Рис. 12. Схематическое изображение структур слоистых силикатов со строением: *а* — диформным; *б* — триформным; *в* — тетраформным

Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — один из самых распространенных глинистых минералов, неизменная составная часть многих глин, а также их особой белой разновидности — каолина, в котором из гидроалюмосиликатов он представлен практически как единственный. Структурный мотив — пакеты типа 1 : 1 с диоктаэдрическими слоями, при этом пустоты на $2/3$ заселены ионами алюминия (рис. 13). Электростатические заряды сбалансированы, и пакеты теоретически нейтральны, в силу чего каолинит не содержит обменных катионов. Толщина пакета составляет 0,715 нм. Размеры пластинок каолинита от 0,1 до 3 мкм при толщине от 0,05 до 2 мкм, форма — обычно шестиугольная, плоская, удлинённая, с нередко скошенными краями (рис. 14, а). Каолинитовые глины в основном белые, мягкие, пластичные, плотные, огнеупорные, плохо присоединяют воду при увлажнении и легко отдают ее при сушке.

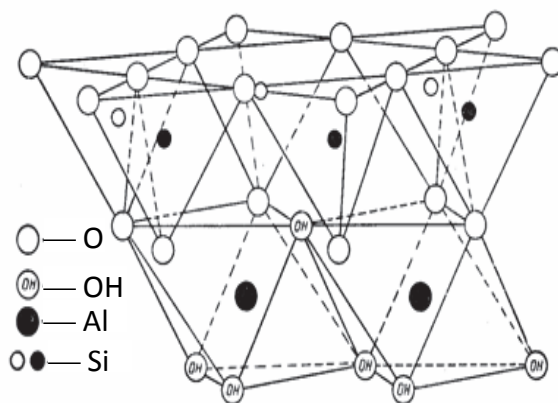


Рис. 13. Строение пакета каолинита (по Грюнеру)

Галлуазит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) — минерал, близкий по ионному обмену. Глины, содержащие галлуазит, достаточно пластичны, легче распускаются в воде, чем каолинитовые глины, но в производстве считаются неудобными, так как малосвязны и чувствительны к сушке.

Монтмориллонит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — идеальная формула по Россу) — главная составная часть бентонитовых глин. Основной структурный мотив — пакеты типа 2 : 1 со слабой ван-дер-ваальсовой связью между собой, чем и объясняется совершенная спайность, легкая расщепляемость на тонкие чешуйки и своеобразная мылкость бентонитовых глин при растирании их пальцами. В октаэдрических слоях могут быть как ионы алюминия, так и ионы магния. Изоморфные замещения характерны также для тетраэдрической подрешетки, которая содержит в структуре монтмориллонита различные

катионы, внешние по отношению к решетке и выполняющие роль электростатических компенсаторов возникающего при изоморфных замещениях отрицательного заряда пакета (кроме Na^+ могут быть K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Эти катионы способны к обмену, в водной среде они гидратированы.

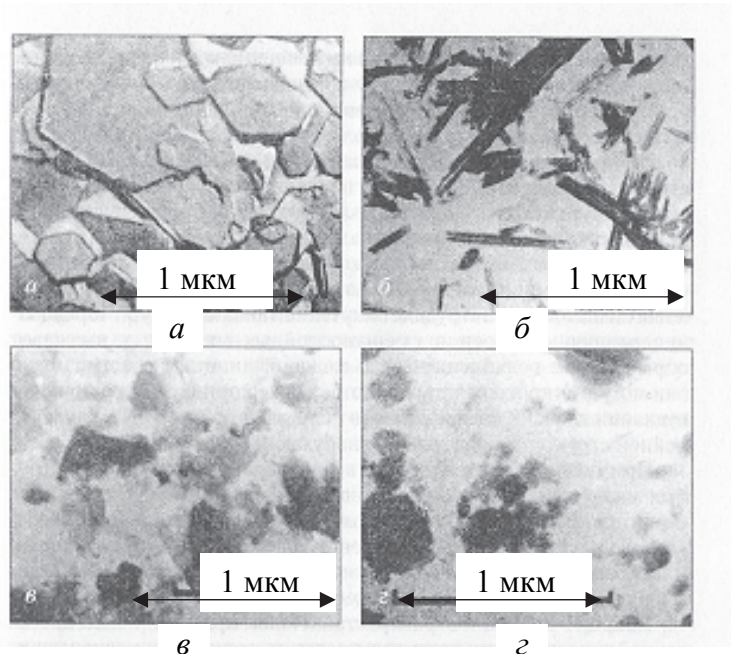


Рис. 14. Электронно-микроскопические фотографии некоторых глинистых минералов:
a — каолинит; *б* — галлузит; *в* — монтмориллонит; *з* — иллит

Между пакетами в зависимости от влажности воздуха и вида межпакетного катиона может находиться различное число молекул воды ($n\text{H}_2\text{O}$), поэтому межпакетное расстояние монтмориллонита колеблется от 0,95 до 1,9 нм и кристаллическая решетка монтмориллонита способна разбухать. Монтмориллонит встречается преимущественно в виде равноразмерных пластинчатых тонкодисперсных частиц (в поперечнике около 30 нм), обычно с неправильными краями (рис. 14, *в*), они склонны к слипанию, хорошо набухают в воде. Бентонитовым глинам монтмориллонит придает высокие сорбционные свойства, пластичность и способность к набуханию при увлажнении.

Иллит (гидрослюда, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имеет такой же структурный пакет типа 2 : 1, что и монтмориллонит, но в отличие от него в тетраэдрическом слое всегда содержатся ионы алюминия, изоморфно замещающие ионы кремния, а образующийся заряд пакета компенсируется ионами калия. Толщина пакета примерно 1 нм.

Кроме K^+ в межпакетном пространстве могут находиться в небольших количествах Mg^{2+} , Ca^{2+} , H_3O^+ (гидроксоний). Эти катионы достаточно прочно связывают пакеты между собой, фиксируя их настолько, что полярные молекулы не могут внедряться между ними и вызывать набухание. Ионообменная способность иллита также невелика — в обмене могут участвовать лишь катионы, находящиеся на краю пакета. Иллит представлен мелкими плохо ограненными чешуйками размером 0,1–0,3 мкм (изредка до нескольких мкм), часто объединяющимися в неправильные агрегаты (рис. 14, з). В воде частицы иллита хорошо распускаются. Дезагрегация осуществляется по плоскостям спайности. Природные иллиты обычно залегают совместно с другими глинистыми минералами, образуя совместные смешанослойные построения. Иллит — наиболее распространенный минерал глинистых сланцев и аргиллитов, в которых содержатся также примеси полевого шпата, слюды, кварца, рутила, гидроксидов железа и др. Иллитовые глины легкоплавки (огнеупорность 1100–1150°C), среднепластичны, чувствительны к сушке; являются основным сырьем в производстве кирпича, черепицы, а некоторые — в производстве керамзита.

Хлорит $[Mg_{6-x-y}Fe^{+2}_yAl_x(Si_{4-x})O_{10}(OH)_8]$ — слюдоподобный минерал, состоящий из чередующихся слюдо- и бруситоподобных слоев (тетраформный пакет типа 2 : 1 : 1). Хлоритовые минералы преимущественно триоктаэдрические, иногда диоктаэдрические. Из-за особенностей связи внутри и между пакетами обычно хлориты в воде не набухают. Глинистые хлориты тонкозернисты и относительно плохо окристаллизованы. Встречаются они всегда в смеси с другими глинистыми минералами. По размеру частиц хлориты аналогичны иллитовым глинистым минералам.

Смешанослойные минералы образуются вследствие сходства пакетов различных глинистых минералов, что дает возможность многократного их переслаивания. Для одной группы смешанослойных структур характерно закономерное чередование пакетов двух типов, образующих самостоятельный минеральный вид. Так, монотермит $(0,2R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O)$, слагающий известные беложгущие часовьярские глины, может быть расшифрован как смешанослойный минерал, состоящий из слоев каолинита и гидрослюды. Для другой группы смешанослойных минералов характерна крайне нерегулярная последовательность слоев без всякого порядка и периодичности. Такие смеси могут состоять из двух и более типов пакетов и характеризуются широкими и асимметрично распределенными максимумами на рентгенограмме, не согласующимися с последовательностью чисел

в уравнении Брэгга из-за различной толщины образующихся новых пакетов, что затрудняет изучение таких структур. Чередование различных слоев в смешанослойных минералах вызывает определенное ослабление связи между глинистыми частицами, и они могут легко распадаться на отдельные составляющие при распускании глины в воде, особенно если один из пакетов смешанослойной структуры представляет набухающий минерал.

Примеси в глинах могут быть тонкодисперсными и в виде грубых включений, к которым относят зерна крупнее 0,5 мм (для строительной керамики зерна более 2 мм). В качестве примесей в глинах присутствуют кварц, полевые шпаты, карбонаты кальция и магния, железистые минералы, гипс, растворимые соли — сульфаты и хлориды, органические вещества.

Кварц — наиболее распространенная примесь большинства глин — входит в их состав в количестве от нескольких процентов до 60% и более. Кварцевые примеси уменьшают пластичность и связующую способность глины, ухудшая тем самым ее формовочные свойства. Тонкозернистая кварцевая пыль (шлюф) к тому же сильно повышает чувствительность глин к сушке. Крупный кварцевый песок улучшает сушильные свойства глин, снижает их усадку в сушке и поэтому в производстве кирпича, черепицы, канализационных и дренажных труб является желательным компонентом. В обжиге кварц до 1000–1100°C не вступает в химические реакции, претерпевая лишь модификационные превращения. При 1200°C и выше кварц, растворяясь в силикатных расплавах, существенно изменяет их свойства — повышает вязкость, тугоплавкость, снижает термическое расширение. При охлаждении изделий несвязанный кремнезем отрицательно влияет на свойства изделий (прочность, морозостойкость) из-за обратимых полиморфных превращений, сопровождающихся объемными изменениями. По количеству свободного кварца глинистое сырье делят на три группы: с низким (до 10%), средним (10–25%) и высоким (свыше 25%) содержанием.

Полевошпатовые минералы в виде остатков материнской породы содержатся в глинах в сравнительно небольших количествах, ведут себя как отошители при сушке, способствуют спекаемости глин, снижая температуру обжига и повышая плотность и прочность изделий.

Карбонаты кальция и магния часто содержатся в глинах, особенно в низкокачественных, их количество может достигать 25–30%. Тонкодисперсные примеси карбонатов, разлагаясь при обжиге до оксидов, повышают пористость изделий и несколько снижают их прочность

(для кирпича, дренажных труб первое не вредно, а для облицовочных плиток даже желательны). При более высоких температурах обжига (выше 1000°C) оксиды кальция и магния, действуя как комплексные плавни, образуют маловязкие расплавы, что может вызвать деформацию изделий. Крупные включения карбонатов особенно вредны, так как, не успев прореагировать при обжиге с глинистыми и другими минералами, остаются после обжига в виде оксидов, которые поглощают воду из атмосферы, образуют гидроксиды и, увеличиваясь в объеме, могут разрушить изделие (порок, получивший название «дутик»). Обычно карбонаты снижают огнеупорность и температурный интервал спекшегося состояния глин.

Примеси соединений железа встречаются в глинах в виде пирита и марказита (FeS_2), лимонита $[\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, сидерита (FeCO_3), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетита (FeFe_2O_4). В тонкодисперсном состоянии они придают глине окраску от желтой до слабокрасной, после обжига в окислительной среде — от кремовой и слабо-розовой до густо-красной, а в восстановительной — до синезеленоватой и при большом содержании железа даже черной. Примеси соединений железа снижают огнеупорность глин, особенно в восстановительной среде, что связано с возникновением, например, фаялита (Fe_2SiO_4), образующего легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы. Железистые силикатные расплавы способствуют спеканию керамических изделий. Включения соединений железа в виде пирита или марказита вызывают появление на изделиях черных выплавок шлака или так называемой мушки — точечных пятен с желтой каймой. Наличие тонкодисперсных железистых примесей в глинах благоприятно для изделий, которым необходим товарный цвет (строительный кирпич), для плотноспеченных изделий (канализационные трубы, плитки для полов), для керамзита и аглопорита, при получении которых соединения железа участвуют в газообразовании. Однако большое содержание железистых примесей в глинах недопустимо для огнеупоров и беложгущихся керамических изделий (фарфор, фаянс, фасадная керамика светлых тонов). Примеси железа в виде крупных включений неблагоприятны для всех керамических изделий и материалов, за исключением, пожалуй, заполнителей для бетонов.

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) часто содержится в легкоплавких глинах в виде отдельных и крупных сдвойникованных скоплений. При обжиге гипс сплавляется с глиной в прозрачное зеленоватое стекло в виде выплавок и является поэтому вредной примесью.

Растворимые соли содержатся и глинах в виде сульфатов, хлоридов, карбонатов Na, K, Ca в количестве от долей процента до 3% и более. Растворимые примеси, мигрируя при сушке изделия на его поверхность, после обжига образуют высолы и выцветы — белесые трудно удаляемые неравномерные разводы и пятна, ухудшающие не только внешний вид изделия, но и сцепление поверхности со строительными растворами. Соединения Na и K являются сильными плавнями, снижающими огнеупорность и температуру спекания глин.

Органические вещества присутствуют в большинстве глин в виде гумусовых соединений, глиноорганических (преимущественно монтмориллонитовых) комплексов, мелких углистых частиц, торфа, обугленной древесины и придают им окраску от серого до черного цвета. При значительных количествах (для угля, например, более 2%) органических примесей оказывается достаточно для поддержания температуры обжига изделий без сжигания топлива. При обжиге органические вещества выгорают, незначительно повышая пористость изделий, а при быстром подъеме температуры способствуют неблагоприятному образованию черной сердцевины, прыщей и наколов в глазури, а также вспучиванию (что, например, благоприятно в производстве керамзита). Создание внутри изделий восстановительной среды за счет ограниченного сгорания органических примесей дает возможность в случае использования глин, содержащих соединения железа, снизить температуру обжига.

Из других примесей, встречающихся в некоторых глинах в достаточно больших количествах, следует отметить рутил (TiO_2) и слюды. Содержание рутила в глинах редко превышает 1%. В присутствии соединений железа рутил при обжиге образует ильменит ($FeTiO_3$), который, в свою очередь, дает непрерывные твердые растворы с Fe_2O_3 , что придает изделиям окраску от желтой до коричневой. Слюды, содержание которых обычно невелико, уменьшают связность глин.

Вид и содержание глинистых минералов и примесей определяют все свойства глин. Как правило, чем больше глинистого минерала, тем выше пластичность, связность глины, ее усадка в сушке и часто в обжиге, а также прочность обожженных изделий.

Содержание основных минералов и примесей в глинах тесным образом связано с их химическим составом, зная который можно приближенно выявить минеральный состав, предсказать некоторые технологические свойства глин, произвести необходимые технологические расчеты (шихтовой состав). Химические составы некоторых типичных каолинов и глин, применяемых в технологии различных керамических изделий, приведены в табл. 19.

Классификация глинистого сырья по химическому составу основана на содержании Al_2O_3 и красящих оксидов. В зависимости от содержания $Al_2O_3 + TiO_2$ (на прокаленное вещество) глины разделяют на пять групп: высокоглиноземистые ($Al_2O_3 + TiO_2$ более 45%), высокоосновные (38–45%), основные (28–38%), полукислые (14–28%), кислые (менее 14%). По содержанию красящих оксидов глины делят на четыре группы: от весьма низкого ($Fe_2O_3 + TiO_2$ не более 1%) до высокого содержания (Fe_2O_3 свыше 3% и TiO_2 свыше 2%).

Таблица 19

Усредненный химический состав некоторых глин

Массовая доля, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ **	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п. п. п.*	Al ₂ O ₃ на прокал.
Каолин просяновский обогащенный (каолинит), Украина									
47,35	37,5	0,52	0,25	0,06	0,25	0,06	0,38	13	43,1
Каолин алексеевский обогащенный (каолинит), Россия									
48,1	36,85	0,55	0,7	0,4	0,32	0,08	1	12	41,88
Глина латненская ЛТ-1 (каолинит), Россия									
49,14	34,74	1,74	0,76	0,62	0,22	0,18	0,28	12,32	39,62
Глина часов-ярская ЧО (каолинит, монотермит), Украина									
50,63	32,8	0,9	1,75	1,45	0,37	0,75	2,7	8,65	35,9
Глина печорская (иллит, каолинит), Россия									
62,9	21,15	0,9	4,65	0,6	1,3	0,79	4,11	3,6	21,94
Бентонит огланлинский (монтмориллонит), Россия									
70,8	14,5	0,27	1,3	2,55	3	1,9	0,48	5,2	15,3

* Потери при прокаливании

** Совместно с FeO

Зная химический состав глин, можно дать им примерную оценку. Высокое содержание Al_2O_3 свидетельствует о большом количестве глинистых минералов, сравнительной чистоте сырья и повышенной огнеупорности. Теоретически возможное максимальное содержание Al_2O_3 в каолините составляет 39,5%. В природных каолинах и глинах глинозема всегда меньше. Малое содержание Al_2O_3 при большом количестве SiO₂ может свидетельствовать о запесоченности сырья или о том, что глинообразующим минералом является монтмориллонит, в чистых разновидностях которого содержание Al_2O_3 колеблется от 11 до 25%, а SiO₂ — от 48 до 56%.

Глины, содержащие мало Al_2O_3 и много оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, легкоплавки и могут быть использованы

лишь в производстве строительной керамики. Высокое содержание Al_2O_3 при значительном количестве оксидов щелочных металлов и небольшом — других плавней (CaO , MgO) обуславливает низкую температуру спекания, широкий интервал спекшегося состояния и одновременно высокую огнеупорность глины (например, часов-ярская). Такое сырье особенно ценно, оно позволяет изготавливать изделия различного назначения: фаянс, фарфор, кислотоупоры, шамотные огнеупоры.

Химический состав глин в значительной степени определяет их пригодность для производства тех или иных изделий. Сделана попытка (диаграмма А. И. Августиника) сгруппировать глины по их назначению в зависимости от соотношения основных оксидов (рис. 15). Диаграмма дает ориентировочную оценку возможных областей использования различных глин. Некоторые сведения диаграммы устарели. Так, например, в производстве плиток для полов в связи с переходом на новую технологию значительно расширена сырьевая база (ориентация на местные глины), и поэтому тугоплавкие сравнительно чистые глины, как показано на диаграмме, используют крайне редко.

Гранулометрический состав глин наряду с минеральным и химическим также является одной из важнейших их характеристик. По дисперсности глинистого сырья ориентировочно оценивают его водозатворение, пластичность, связность, спекаемость, засоренность примесями и, как следствие, возможную область применения (табл. 16). Учитывая, что частицы глинистых минералов в основном имеют размер менее 1–2 мкм, и, сравнивая разные глины по содержанию этой фракции, можно с большой долей уверенности сказать, что чем больше частиц менее 1 мкм содержится в глинистом сырье, тем оно пластичнее, обладает большим водозатворением, связностью и лучше спекается.

Для характеристики количества и вида засоряющих примесей определяют крупные фракции (последовательно более 50, 500 и 1000 мкм).

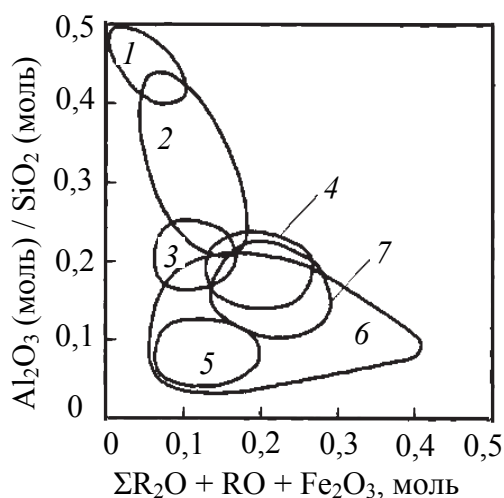


Рис. 15. Области промышленного назначения глин:

- 1 — шамотные огнеупоры;
- 2 — плитки для полов, канализационные трубы; 3 — гончарные и терракотовые изделия; 4 — черепица; 5 — мостовой клинкер; 6 — кирпич строительный; 7 — керамзит

**Усредненный зерновой состав, основные свойства
и назначение некоторых глин**

Массовая доля, %, для различных фракций (мкм)					Огнеупорность, °С	Пластичность	Температура спекания до водопоглощения 2 %, °С
>50	50–10	10–5	5–1	<1			
Каолин просяновский обогащенный (фарфор, фаянс, огнеупоры)							
2,6	12,2	11,8	36,7	36,7	1770–1790	Малая	1370
Глина латненская ЛТ-1 (огнеупоры)							
2,5	4,1	8,8	16,8	67,8	1740	Средняя	1200
Глина часов-ярская ЧО (огнеупоры, фарфор, фаянс)							
0,1	0,3	9	12	78,6	1710–1750	Высокая	1100
Глина печорская (кислотоупоры, фасадные и облицовочные плитки, канализационные и дренажные трубы)							
3,5	8,5	12,3	32,5	43,2	1350–1410	Умерен.	1050
Глина лианозовская (керамзит)							
10,1	13,4	13,6	18,6	44,3	1250–1300	Умерен.	Не спек.
Бентонит огланлинковский (для повышения пластичности)							
–	0,3	7,2	10,4	82,1	1300–1410	Высокая	1100

Условность отнесения к глинистой фракции частиц определенного размера вызывает значительные неудобства из-за различия этих размеров. В производстве фарфора и фаянса глины обычно оценивают по содержанию шести фракций (мкм): 1000–250, 250–50, 50–10, 10–5, 5–1 и менее 1, относя к глинистому веществу только последнюю фракцию. Размеры глинистых частиц тесно связаны с минералогическим составом. Например, размеры частиц каолинита находятся в пределах 0,001–0,003 мм и хорошо окристаллизованы в виде гексагональных пластинок.

Каолины, как и каолиновые глины, как правило, мало пластичны, обладают пониженной связностью и усадкой, поглощают малые количества воды.

Минералы же монтмориллонитовой группы более дисперсны, размеры их частиц много меньше 0,001 мм. В противоположность каолиниту они способны поглощать большие количества воды, очень пластичны, интенсивно набухают при увлажнении. Гидрослюды занимают промежуточное положение между указанными минералами.

По содержанию тонкодисперсных частиц глинистые минералы в соответствии с ГОСТ 21216.3–93 подразделяют на следующие группы (табл. 21).

Классификация глинистого сырья по дисперсности

Группа глинистого сырья	Содержание, %, частиц размером менее	
	<0,01 мм	<0,001 мм
Высокодисперсное	>85	>60
Среднедисперсное	60–85	40–60
Низкодисперсное	30–60	15–40
Грубодисперсное	<30	<15

В производстве стеновых и других изделий грубой строительной керамики используют трехчленную классификацию, считая частицы менее 5 мкм глинистой фракцией, от 5 до 50 мкм — пылевидной и от 50 до 2000 мкм — песчаной. Более крупные зерна (2 мм) относят к включениям. Содержание крупнозернистых включений характеризуется их количеством, размером и видом. По количеству различают глинистое сырье с низким содержанием включений размером более 0,5 мм (не более 1%), со средним (от 1 до 5%) и высоким (более 5%). По виду включения бывают кварцевые, железистые, карбонатные, гипсовые и органические.

Таким образом, минеральный, химический и гранулометрический составы, определяющие все технологические свойства глин, играют главную роль при их выборе для конкретного производства.

5.1.3. Свойства глин

Свойства глинистых материалов наиболее полно определяются при увлажнении их водой. Глинистые материалы по-разному поглощают влагу из воздуха, взаимодействуют при непосредственном увлажнении, неодинаково отдают влагу при сушке, так как вода по-разному связана с глинистыми частицами.

Формы связи влаги с материалом в системе глина — вода по классификации П. А. Ребиндера можно разделить на три вида: химическую, физико-химическую и физико-механическую. Химическая вода входит в кристаллическую решетку глинистых материалов и удаляется при 550–600°C. Физико-химическая влага может быть в виде адсорбционной (вода гидратных оболочек), осмотической или структурной. Физико-механическая влага, в свою очередь, подразделяется на влагу макро- (>1 мкм) и микрокапилляров (<1 мкм) и влагу смачивания. Влагу физико-химическую и физико-механическую

также можно разграничить на свободно-, рыхло- и прочносвязанную. Прочносвязанная вода входит в гидратную оболочку глинистых частиц.

Общее количество прочносвязанной воды у глин и каолинов различно и составляет: у монтмориллонита 10–25%, часов-ярской глины 9–10%, каолинов 2–4%. В фарфоровой массе с влажностью 22–23% по массе объем воды 42–45%, а объем прочносвязанной воды 0,8–1% общей влажности материала. Свободносвязанная вода размещается между глинистыми частицами в капиллярах и подчиняется законам гидростатики.

Каждому виду глины и каолина присуще свое определенное водосодержание, при котором в наилучшем виде проявляются их керамические свойства: у каолинов 27–31%, часов-ярской глины 30–32%, трошковской глины 30–36%. Количество воды рабочего водозатворения зависит от минералогического состава, дисперсности и природы обменных катионов и анионов.

Влага в керамических массах выполняет роль смазки при перемещении частиц. При влажности 32–33% керамическая масса разжижается (в присутствии электролитов) и становится пригодной для изготовления изделий методом отливки.

Пластичность — способность тестообразной керамической массы принимать под влиянием внешних усилий любую форму без разрывов и трещин и сохранять ее после внешнего воздействия. Пластичность можно рассматривать как промежуточное состояние между хрупким и вязкотекучим состоянием материала. Мера (число) пластичности определяется как разность между влажностью предела раскатывания (масса крошится) и нижней границей текучести (масса растекается). По пластичности глинистое сырье разделяют на пять групп: высокопластичное, среднепластичное, умереннопластичное, малопластичное и непластичное с числом пластичности соответственно более 25, 25–15, 15–7, 7–3, менее 3, непластичные не дают пластичного теста. У непластичных материалов пределы раскатывания и растекаемости совпадают. Такое определение пластичности условно и не характеризует истинное значение этого важнейшего свойства глинистых материалов и масс на их основе, которое до настоящего времени еще не полностью изучено.

Более точно пластичность характеризуется данными, получаемыми при прямом измерении деформации при сжатии, прочности при растяжении и удлинении, срезе (сдвиге) и скручивании, а по величине линейной усадки при сушке, прочности при изгибе высушенных образцов. На пластичность влияют природа минералов и количественное

соотношение их в массе, величина частиц и их форма, особенности поверхности частиц, ионообменная способность, количество воды и растворенные в ней вещества, величина поверхности, взаимодействующей с водой.

Пластичность глины можно понизить добавлением непластичных материалов: песка, боя изделий (шамота), более тощих глин. Плавни в сырых массах также играют роль отощающих добавок. Повысить пластичность масс можно вводом пластифицирующих добавок (бентонитовых глин), длительным вылеживанием, вакуумированием.

Ионнообменная способность — вид и количество адсорбируемых катионов — оказывает большое влияние на систему глина — вода. В естественном состоянии на поверхностях глинообразующих минералов чаще всего адсорбируются катионы Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , H^{+} которые при использовании растворов электролитов в большинстве случаев легко обмениваются с другими ионами. Причиной адсорбции ионов является их неравномерное распределение в октаэдрических и тетраэдрических слоях глинистых минералов. Обменные катионы каолинита главным образом адсорбируются на свободной от гидроксильных групп площади основания, при этом гидроксильные группы располагаются по краям кристаллов. Ионную способность глинистых минералов учитывают при подготовке пластичных масс и, особенно, литейных шликеров.

Мерой емкости обмена (емкость поглощения) принято называть количество катионов или ионов ($\text{г/моль} \cdot 10^{-3}$), поглощенных 100 г глины и способных к обмену. Емкость катионного обмена возрастает с уменьшением размера глинистых частиц. Величина емкости поглощения колеблется: у каолинов она составляет 3–15, каолинитовых глин 9–20, гидрослюдистых глин 10–40, бентонитов 40–150 $\text{г/моль} \cdot 10^{-3}$.

Связующая способность глинистых материалов проявляется в том, что они в массах связывают значительное количество отощающих материалов, обеспечивая при этом достаточную прочность высушенного полуфабриката. Количественно связующая способность характеризуется пределом прочности при изломе воздушно-сухих образцов. Тонкодисперсные, высокопластичные глины обладают большей механической прочностью (0,9–3 МПа), чем грубодисперсные каолины (0,6–2,5 МПа), хотя прямая зависимость между силами сцепления глинистых частиц и дисперсностью глин не установлена.

Гигроскопичность — это способность глин и каолинов поглощать влагу из воздуха, она тем выше, чем больше они содержат тонких фракций (<1 мкм). Гигроскопичность глин при нормальных условиях

(20°C и 75%-ной относительной влажности воздуха) 8–9%, у каолинов 2–4%. Высокая гигроскопичность высушенного полуфабриката затрудняет обжиг изделий, особенно по скоростному режиму, и может быть причиной ухудшения качества изделий.

Разжижаемость — важное свойство глинистых материалов, определяющее пригодность их для изготовления изделий способом литья в гипсовые формы. Разжижению глинистых материалов и получению литейных шликеров (глинистых суспензий) с минимальной влажностью способствуют электролиты, особенно щелочные, содержащие катионы натрия. Количество вводимых электролитов зависит от минералогического состава глинистых материалов, их дисперсности. Наличие в растворе диссоциированных катионов Ca^{+2} и Mg^{+2} ухудшает разжижающую способность глин и каолинов, а также литейные свойства шликеров и вызывает их загустевание. Введение в массу одновалентных катионов металлов или аммония (сода, жидкое стекло и др.) обеспечивает такое разжижение шликера, при котором вязкость его становится минимальной при наименьшем содержании воды, что обеспечивает получение хороших отливок.

Зыбкость глинистых материалов — способность нормальной на вид пластичной массы растекаться при незначительном встряхивании. Зыбкость увеличивается у каолинов электролитного обогащения, если перед обезвоживанием избыточная щелочность его не была нейтрализована. Зыбкость каолинов и масс снижается при добавлении коагулянтов — известкового молока, хлористого кальция, соляной кислоты, сернокислого кальция и др.

Набухание глин происходит при поглощении частицами глины паров воды и конденсации влаги в капиллярах и, особенно, при непосредственном увлажнении водой. Набухание определяется действием адсорбционных, осмотических, капиллярных сил. Различают внутрипакетное (внутрикристаллическое) и осмотическое набухание. У каолинов и каолиновых глин внутрикристаллическое набухание отсутствует, и этот процесс обуславливается только капиллярным всасыванием. Степень набухания каолинов в основном соответствует общей пористости материала.

У монтмориллонита набухание обуславливается внедрением воды в межпакетное пространство кристаллической решетки, а также осмотическими силами. Величина набухания каолинов невелика (14–16%), у глин она больше (35–40%) и весьма значительна у бентонитов (до 16 раз). Процесс набухания глинистых частиц сопровождается

небольшим выделением теплоты, что указывает на физико-химическую природу этого явления.

На величину набухания влияют минералогический и гранулометрический состав, гидрофильность глины, характер строения поверхности частиц, характер обменных катионов, полярность среды. При значительном увлажнении происходит размокание глинистых материалов. Подогрев воды ускоряет процесс размокания. Пластичные глины труднее размокают, чем тощие.

Тиксотропия есть самопроизвольное обратимое упрочнение (уплотнение) керамической массы. Она возможна как у пластичных масс, так и у шликеров. Тиксотропное упрочнение керамической массы связано с развитием сольватных оболочек на глинистых частицах. Оно протекает неравномерно. В течение первых 1–2 сут прочность нарастает более активно, а затем этот процесс замедляется. Массы в состоянии тиксотропного упрочнения непригодны для формования. Их необходимо подвергнуть вторичному промыву на шнековом прессе, а суспензии — интенсивному перемешиванию.

Воздушная усадка — способность свежесформованного полуфабриката уменьшать линейные размеры в результате удаления из него влаги при сушке. Она зависит от природы глин и каолинов, их дисперсности, размера и формы частиц, их ионообменной способности, количества воды затворения и содержания в массе отошающих материалов. Чем больше ионообменная способность и удельная поверхность глинистых материалов, тем больше расход воды для затворения и тем выше воздушная усадка. Воздушная усадка способствует отделению заформованных изделий от гипсовых форм в процессе сушки. Однако чрезмерная усадка при сушке приводит к растрескиванию и деформации изделий. Величину воздушной усадки снижают введением в массу отошающих материалов.

Прочность в высушенном состоянии характеризуется величиной предела при изгибе образцов после сушки. Прочность при изгибе наиболее полно характеризует связь между числом пластичности, ионообменной способностью и удельной поверхностью глинистых материалов. Снижение в массе содержания отошающих материалов, введение пластифицирующих (бентонит и др.) или поверхностно-активных добавок способствуют повышению прочности изделий в высушенном состоянии.

Огнеупорность глинистых материалов условно определяется температурой, при которой образец — трехгранная усеченная пирамида из глины со стороной, мм: нижнего основания 8, верхнего — 3 и высотой

30 настолько размягчается, что ее вершина наклоняется и слегка касается поверхности подставки. Глинистые материалы, не имеющие постоянного состава, размягчаются постепенно в широком интервале температур.

В зависимости от огнеупорности глины подразделяются на три группы: огнеупорные (О), тугоплавкие (Т) и легкоплавкие (Л). Огнеупорность глин группы О выше 1580°C . Эти глины имеют полиминеральный состав, они тонкодисперсные, пластичны во влажном состоянии, обладают хорошей формующей способностью, что является их отличительной особенностью по сравнению с каолинами. Однако они имеют менее ясно выраженное кристаллическое строение и более загрязнены, чем каолины. Огнеупорность тугоплавких глин колеблется в пределах от 1350 до 1580°C . По сравнению с огнеупорными глинами в них больше плавней (10–18%), они приобретают после обжига более темную окраску. Тугоплавкие глины используют в производстве химически стойких изделий, а также изделий бытового и строительного назначения.

Огнеупорность легкоплавких глин ниже 1350°C . Содержание плавней может быть до 30%. Эти глины отличаются большим непостоянством химико-минералогического состава. После обжига они окрашиваются в темные цвета. Используют легкоплавкие глины в производстве строительной керамики.

Спекшееся состояние характеризуется разностью температуры полного спекания и температуры начала деформации образца (пирамидки) под влиянием собственной массы. Величина этого интервала у разных глин колеблется от 10–20 до 100–250 $^{\circ}\text{C}$ и больше.

По спекаемости различают глины сильноспекающиеся, среднеспекающиеся и неспекающиеся, способные при обжиге давать черепок без признаков пережога, с водопоглощением соответственно не более 2, не более 5 и более 5%.

В зависимости от температуры спекания глинистое сырье разделяется на группы: низкотемпературного спекания (температура спекания менее 1100°C), среднетемпературного спекания (температура спекания 1100 – 1300°C) и высокотемпературного спекания (свыше 1300°C). По температуре спекания классифицируется только спекающееся глинистое сырье.

Полностью спекшийся черепок характеризуется минимальным водопоглощением (1–2%), отсутствием дополнительной усадки в процессе обжига при нагревании до более высокой температуры.

Интервал спекшегося состояния глины — важный показатель, определяющий область рационального использования глин. Чем

больше интервал спекания, тем легче управлять процессом обжига, особенно изделий с плотным спекшимся черепком.

Усадка при обжиге (огневая усадка) — способность воздушно-сухих изделий изменять линейные размеры в результате физико-химических процессов. При одинаковых условиях тепловой обработки огневая усадка тем выше, чем дисперснее глинистые материалы и чем больше в них плавней (флюсов). Усадку при обжиге снижают отошающие добавки и более крупный помол компонентов массы. Усадка при обжиге каолинов и каолинистых глин находится в пределах 2–17%, гидрослюдистых глин — 9–15%, монтмориллоновых глин — до 23%.

5.2. Кремнеземное сырье

Основными разновидностями природного кремнеземного сырья для различных керамических производств являются кварцит, кварц жильный, кварцевый песок, трепел, диатомит, маршаллит. Кварцевые отходы при отмучивании каолинов и сиштоф (отходы при извлечении глинозема из каолинов и некоторых глин) хотя и являются кремнеземными, однако скорее относятся к техногенным материалам, чем к природным.

Кремнезем является самым распространенным веществом в природе. Он служит своеобразным скелетообразующим компонентом в структурах силикатных расплавов и стекол, образующихся при обжиге керамических изделий. В пирохимических реакциях с другими оксидами кремнезем несет кислотное начало, образуя новые кристаллические фазы. При использовании кремнеземного сырья особенности производства связывают, прежде всего, с полиморфными превращениями кремнезема.

Кварцит — плотная твердая метаморфическая горная порода, состоящая в основном из зерен кварца (95–100% SiO_2). Основные примеси в кварците — мусковит, хлорит, гематит, графит и др. По микроструктуре кварциты делят на цементные, представляющие конгломерат кварцевых зерен различной формы и размера с аморфным кремнеземистым веществом в качестве цемента, и кристаллические, состоящие из сравнительно однородных и крупных зерен кварца. Кварциты являются основным сырьем в производстве динаса.

Кварц жильный — магматическая метасоматическая горная порода, залегающая в жилах, мощность которых обычно невелика, нередко с другими минералами. Жильный кварц является хорошим

сырьем для глазурей, оптических стекол и производства изделий из плавленного кварца.

Кварцевый песок — рыхлое сыпучее образование, состоящее из мелких обломков и зерен. По составу пески могут быть мономинеральными (только кварц) или содержать примеси других минералов — халцедона, кремня, глины, полевых шпатов, слюды и др. Чистые кварцевые пески являются основным сырьем для получения непрозрачного кварцевого стекла, глазурей и отошающими материалами в производстве фарфора и фаянса, при этом они не должны содержать более 0,2% оксида железа. Менее чистые пески применяют в качестве отошающих добавок в производстве кирпича, черепицы, плиток для полов, дренажных труб и др.

Трепел — тончайшие (0,005–0,020 мм) слабосвязанные зерна аморфного кремнезема (опала) вулканического происхождения; содержит примеси глины, оксидов железа. Используют для производства теплоизоляционных изделий.

Диатомит (кизельгур, горная мука) — рыхлая пористая осадочная горная порода, образованная из остатков микроскопических панцирей диатомовых водорослей и скелетов радиолярий, содержит 75–90% SiO_2 , до 5% Al_2O_3 , до 7% Fe_2O_3 и до 7% оксидов щелочных металлов. Это тонкодисперсный, легкоплавкий и малопрочный материал. Назначение то же, что и у трепела.

Маршаллит (мучнистый или пылевидный кварц) — тонкозернистая рыхлая или слабоуплотненная осадочная порода, состоящая в основном из кварца, иногда с примесью халцедона.

Запасы кремнеземного сырья огромны. Из месторождений кварцитов можно отметить Овручское и Антоновское (Украина), Первоуральское (Урал), Анджеро-судженское (Сибирь). Белые кварциты Медвежьегорского месторождения (Карелия) пригодны в производстве фарфора. Чупинское месторождение в Карелии богато залежами жильного кварца. Высококачественные пески располагаются в основном в Центральном районе Европейской части России, на Украине, в Среднем и Нижнем Поволжье. В Донецкой области расположено крупное Авдеевское месторождение, в Харьковской — Глебовское и Новоселовское, в Ульяновской — Ташлинское (самые большие запасы), под Москвой — Егановское и Люберецкое. Многочисленны и месторождения трепелов — Жиздринское, Добужское, Инзенское, Ирбитское, Камышловское и др. Из месторождений диатомитов выделяется крупное месторождение в Кисатиби (Грузия). В Республике Беларусь более качественные кварцевые пески залегают в Гомельской

области (Добрушский район). Эти пески могут быть использованы в производстве тонкой строительной и бытовой керамики. В других областях имеются пески ожелезненные, крупнозернистые, которые можно использовать в производстве грубой строительной керамики и бетонов. Химический состав некоторых кремнеземных материалов приведен в табл 22.

Таблица 22

Химический состав некоторых видов кремнеземного сырья

Оксиды и их содержание, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.
Кварцит первоуральский								
98,18– 99,1	0,17– 0,75	–	до 0,42	0,06– 0,5	следы	–	–	0,07– 0,2
Кварц чупинский								
92,14– 97,7	1,12– 4,52	0,02– 0,11	0,03– 0,14	0,22– 1,22	0,03– 0,57	0,18– 0,84	0,14– 0,74	0,29– 0,3
Песок люберецкий								
98,68– 99,5	0,28– 0,02	0,06– 0,5	0,02– 0,01	до 0,3	до 0,25	0,7		0,13– 0,05
Песок кварцевый Гомельского ГОКа								
96,38	1,47	–	0,05	0,5	–	0,15	0,13	1,32
Песок кварцевый лоевский								
92,92	1,45	–	0,05	0,5	0,5	0,15	0,13	1,30

5.3. Полевошпатовое сырье и его заменители

Полевые шпаты, используемые в производстве керамических изделий, предназначены для снижения температур спекания и повышения степени спекания различных масс и растекания глазурей, т. е. они являются эффективными плавнями. Земная кора более чем наполовину состоит из полевошпатовых пород, однако месторождения для промышленной разработки из-за присутствия нежелательных примесей очень малочисленны и в значительной степени исчерпаны.

Полевые шпаты — калиевый (K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ — ортоклаз и микроклин), натриевый (Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ — альбит) и кальциевый (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ — анортит) в виде чистых минералов встречаются редко. Помимо калия и натрия, полевые шпаты иногда содержат до 2–3% рубидия и цезия. Примеси железа, изоморфно замещающие атомы алюминия, почти всегда присутствуют в составе полевых

шпатов. Плавятся полевые шпаты по-разному: альбит и анортит — конгруэнтно, соответственно при 1118°C и 1550°C, ортоклаз — инконгруэнтно, примерно при 1150°C, с образованием лейцита ($K_2O \times \times Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), имеющего температуру плавления 1686°C, и вязкого кремнеземсодержащего стекла. Калиевый полевой шпат вследствие этого в расплавленном состоянии обладает большей вязкостью, чем натриевый, что снижает деформируемость изделий при обжиге. Кальциевый полевой шпат имеет высокую температуру плавления (1550°C), что ограничивает его применение в качестве плавня в технологии керамики.

Полевые шпаты обычно залегают в виде твердых растворов ортоклаза с альбитом и альбита с анортитом. Для фарфорового производства наилучшим сырьем являются калиево-натриевые шпаты с преобладанием ортоклаза (отношение $K_2O : Na_2O$ не менее 2), так как они наряду с невысокой температурой плавления характеризуются широким интервалом размягчения. Натриево-кальциевые полевые шпаты — плагиоклазы — малопригодны в производстве из-за короткого интервала и высокой температуры плавления.

Поскольку запасы чистых полевых шпатов весьма ограничены, их используют преимущественно в производстве фарфора. В настоящее время в качестве плавня применяют также пегматиты — природные смеси полевых шпатов с кварцем. Наибольшее значение для керамического производства имеют гранитные пегматиты, содержащие 60–70% полевого шпата, 25–30% кварца, примеси слюды и других минералов.

Основные отечественные источники полевошпатового сырья сосредоточены в Карелии и на Кольском полуострове. Полевошпатовые породы представлены микроклином и плагиоклазом в разных соотношениях. Эти месторождения обеспечивают почти 70% потребности фарфоро-фаянсовой промышленности в полевошпатовом сырье. Из других месторождений можно отметить Белогорское вблизи Усть-Каменогорска (микроклин и альбит), Лянгарское в Самаркандской области (лейкократовые граниты), Мамско-Чуйское севернее Байкала (микроклин) и др. Химический состав некоторых представителей полевошпатового сырья приведен в табл. 23.

Наряду с полевыми шпатами и пегматитами в качестве плавней используют и другие породы, в составе которых преобладают алюмосиликаты щелочных металлов: нефелиновые сиениты, граниты, альбитофиры, перлиты и т. д.

Химический состав полевошпатового сырья и его заменителей

Оксиды и их содержание, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.
Полевой шпат белогорский								
65,97	18,2	0,03	0,06	0,08	0,1	12	3,1	0,12
Пегматит чупинский								
65,3–73,1	15,8–22,2	–	0,16	0,8–2,8	0,22	2,4–6,1	3,9–7,1	0,08–0,12
Нефелин-сиенит (оз. Имандра)								
58	23,9	0,38	0,96	0,85	0,23	6,53	8,25	0,9
Перлит арагацкий								
72,32–74,76	13,39–14,76	до 0,3	0,14–1,41	0,1–1,1	0,39–0,61	4,79–8,21		2,33–4,51
Гранитоидные отсевы микашевичские								
65,70	15,08	0,45	5,36	4,20	1,60	2,77	3,52	1,32

Основные эксплуатируемые месторождения нефелиновых сиенитов, состоящих из полевых шпатов (55–70%), нефелина ($K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) (около 20%) и цветных минералов, расположены на Кольском полуострове, Урале (Вишневогорское), Красноярском крае (Среднетатарское). Граниты Кольского полуострова содержат до 70% микроклина. Альбитофиры — кварцево-полевошпатовые породы, плавящиеся в интервале 1250–1380°C, могут быть использованы после обогащения в производстве фарфора. Перлиты — весьма распространенные породы в виде вулканического стекла, могут быть использованы как заменители полевых шпатов и как вспучивающийся материал для теплоизоляционных и термостойких изделий. Химический состав некоторых плавней приведен в табл. 24.

5.4. Карбонатное сырье

В производстве керамики широко применяют карбонатные породы — мел, мрамор, известняк, доломит, магнезит — в качестве плавней в плиточных массах и в составе глазурей; кроме того, доломит — как основной компонент доломитовых огнеупоров и как добавку в небольших количествах в производстве санитарно-строительных изделий, а магнезит — как главную часть периклазовых и периклазошпинелидных огнеупоров.

Известняки — осадочные горные породы белого или светло-серого цвета, весьма твердые и плотные, состоящие в основном из

кальцита (CaCO_3) и некоторых примесей (доломит, кварц, глинистые минералы, оксиды и другие соединения железа и марганца, гипс, фосфаты, органические вещества). Известняки с примесью глин до 25% называют глинистыми известняками, а до 50% — мергелями. Более мягкая и чистая разновидность известняка — природный мел, состоящий на 96–99% из CaCO_3 . Карбонатная часть мела состоит в основном из остатков микроорганизмов, порошкового кальцита (в среднем 30–40%) и кристаллов кальцита. Более твердая метаморфическая карбонатная порода кристаллического строения — это мрамор.

Доломит — осадочная порода, состоящая в основном из минерала доломита [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Доломиты со значительными примесями кальцита (свыше 50%) называют доломитизированными известняками. В природе доломит встречается в виде крупно- ($>0,25$ мм), средне- ($0,1–0,25$ мм) и мелкокристаллических ($<0,1$ мм) агрегатов.

Магнезит — горная порода, состоящая почти исключительно из кристаллического минерала магнезита (MgCO_3) белого цвета с сероватым или желтоватым оттенком. Кристаллический магнезит — продукт изменения известняков или доломитов. Известны и так называемые аморфные (точнее, мелкокристаллические) магнезиты — продукты разрушения гидросиликатов или силикатов магнезия, например, Халиловское месторождение.

При нагревании карбонаты разлагаются: диссоциация CaCO_3 происходит легко, и уже при 900°C упругость пара достигает почти атмосферного давления; разложение магнезита начинается около 350°C и активно протекает выше 640°C ; из доломита при 735°C необратимо образуются MgO и твердый раствор $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{CaCO}_3$, около 900°C — MgO и CaO . Оксиды кальция и магнезия способствуют спеканию глинистых масс, выступая как плавни благодаря образованию легкоплавких эвтектик, прежде всего с кремнеземом. При этом MgO незначительно сокращает интервал спекшегося состояния, а CaO — существенно, что может вызывать деформацию изделий при обжиге.

Большая часть крупных разрабатываемых месторождений известняков, мела, мрамора и доломита расположена в Европейской части страны (Белгородское, Шидловское и др.). Восточные районы разведаны недостаточно, однако отдельные месторождения активно осваиваются. Промышленные запасы магнезита имеются на Урале и в Сибири, наиболее известным является Саткинское месторождение в Челябинской области. В Республике Беларусь имеются крупные месторождения мелов в Гродненской (Волковысск), Брестской (Малорита) и Могилевской областях. Большие запасы доломита сосредото-

ны в Витебской области (месторождение Руба). Химический состав некоторых карбонатных пород приведен в табл. 24.

Таблица 24

Химический состав некоторых видов карбонатного сырья

Оксиды и их содержание, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.
Мел белгородский								
1,64	0,6	–	0,17	54,4	0,12	–	–	42,3
Магнезит саткинский								
0,5– 2,5	1,3– 3,5	–	0,1– 0,9	0,2–2	45– 47,5	–	–	49,5– 52
Тальк алгуйский								
67,4	0,2	–	0,42	0,1	27,5	–	–	4,5
Мел волковысский								
2,29	0,30	0,29	0,15	53,16	1,60	–	–	42,21
Доломит месторождения Руба								
3,48	1,59	–	0,30	29,36	23,77	–	–	41,50

Витерит (BaCO₃) содержит 77,7% BaO и 22,3% CO₂, относится к ромбической сингонии, его плотность 4270–4350 кг/м³, твердость по шкале Мооса — 3–3,5, в воде нерастворим, весьма токсичен. При нагревании (811°C) витерит переходит в гексагональную форму, а затем (982°C) в кубическую, которая плавится при 1740°C. Его применяют для производства глазурей в качестве частичного или полного заменителя свинцовых соединений, для изготовления эмалевых фритт, цельзиановой керамики, а также различных видов конденсаторной керамики. В природе встречается редко, обычно в виде сплошных кристаллических масс белого или сероватого цвета, залегает в жилах иногда совместно со свинцовым блеском и цинковой обманкой, с кальцитом образует изоморфную смесь — альстонит и баритокальцит. Наиболее известны месторождения Ольстоп-Мур (Англия), на Алтае и в Туркменистане. Чистый карбонат бария получают искусственно химической переработкой сульфатов.

Стронцианит (SrCO₃) содержит 70,2% SrO и 29,8% CO₂, кристаллизуется в ромбической сингонии, образует обычно удлиненные, нередко игольчатые кристаллы; его плотность 3600–3800 кг/м³, твердость 3,5–4. При нагревании (925°C) гексагональный SrCO₃ переходит в ромбический, плавится при 1497°C; при атмосферном давлении диссоциирует при 1250°C. Находит применение в производстве глазурей, для синтеза титаната стронция, используемого при изготовлении технической керамики для радиоэлектроники.

В природе встречается редко в жилах вместе с кальцитом и баритом в осадочных породах (Карелия, Крым, Урал). Чистый карбонат стронция получают химической переработкой сульфата стронция.

5.5. Другие природные материалы

Тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) — минерал, в котором часть ионов магния может быть изоморфно замещена Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . В виде отдельных кристаллов тальк почти не встречается, обычно образует скрытокристаллические листовидные плотные или чешуйчатые агрегаты. Плотную породу со скрытокристаллической структурой и жирным блеском называют стеатитом. При нагревании тальк легко отдает конституционную воду при $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ и переходит в метасиликат магния с выделением избытка кремнезема.

Тальк широко используют в качестве основного компонента при изготовлении форстеритовой, клиноэнстатитовой (стеатитовой) и кордиеритовой керамики. Умеренные добавки талька в керамические массы для облицовочных плиток, электроизоляционного фарфора, технической и бытовой посуды, шамотного огнеприпаса способствуют повышению термостойкости изделий благодаря образованию кордиерита, характеризующегося малой величиной температурного коэффициента линейного расширения.

Месторождения талька, находящиеся в эксплуатации, — Онотское (Челябинская обл.), Шабровское (Свердловская обл.), Сыростанское (Челябинская обл.), Тетри-миндорское и Квашавское (Южная Осетия). Перспективное значение имеет тальк Киргитейского (Красноярский край) и Алгуйского (Кемеровская обл.) месторождений.

Пирофиллит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) структурно подобен тальку, когда вместо ионов магния в октаэдрической подрешетке размещены ионы алюминия. При прокаливании выделение конституционной воды происходит при $600\text{--}700^\circ\text{C}$, однако столь значительная деструкция решетки, как в каолините, при этом не наблюдается. Образование муллита при нагревании пирофиллита происходит в интервале $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Добавка пирофиллита в керамические массы повышает огнеупорность и термостойкость изделий.

Крупные мономинеральные скопления пирофиллита встречаются редко. Обычно в пирофиллитовых породах представлены и другие минералы — каолинит, кварц, диаспор, алунит, магнезит. Известные месторождения пирофиллита находятся в Казахстане (Спасское и Су-

ранское), Азербайджане (Кырвакарское), Волыни (на границе Украины и Республики Беларусь).

Гидроксиды алюминия в природе встречаются в форме гидраргиллита (гиббсита), бемита и диаспора, различающихся составом и плотностью (табл. 25).

Таблица 25

Характеристика гидроксидов алюминия

Минерал	Состав	Массовая доля Al_2O_3 , %	Плотность $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	Изменение при нагревании, °С
Гиббсит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65	2,3–2,4	290–340 → в бемит
Бемит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	3,01	290–550 → в $\gamma-Al_2O_3$
Диаспор	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	3,3–3,4	460–500 → в $\alpha-Al_2O_3$

Природные породы, содержащие гидроксиды алюминия (боксит и др.), обычно значительно засорены примесями (каолинит, кварц, кальцит, железистые минералы), что не позволяет использовать их без обогащения.

Сравнительно чистые разновидности боксита с высоким (60–70% на прокаленное вещество) содержанием Al_2O_3 при малом (2–3%) количестве плавней характерны для Аркалыкского месторождения.

Практическое значение для производства огнеупоров представляют и диаспоровые породы. Например, обогащенный акташский концентрат диаспора содержит 70–72% Al_2O_3 при сумме плавней 3–3,5%.

Минералы силлиманитовой группы — кианит (дистен), андалузит и силлиманит, имеющие общую молекулярную формулу — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (62,9% Al_2O_3 и 37,1% SiO_2), при нагревании до соответствующих температур переходят в муллит и кремнезем в форме кристобалита или стекла. При этом теоретический выход муллита составляет 86%. Минералы силлиманитовой группы различаются по кристаллическому строению и плотности. При обжиге их плотность снижается, что является следствием увеличения объема изготавливаемых изделий (табл. 26).

Основной породой, содержащей указанные минералы вместе с другими примесями (мусковитом, серицитом), является кварцит. Содержание минералов силлиманитовой группы в горных породах обычно невелико, поэтому исходное сырье требует обогащения. Для производства высокоглиноземистых муллитокремнеземистых материалов содержание Al_2O_3 в обогащенном концентрате должно быть не менее 60%, а сумма примесей не должна превышать 3%. Трудности

при достижении такой степени обогащения ограничивают применение такого сырья.

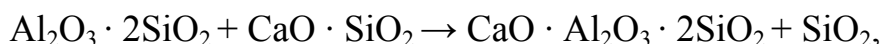
Таблица 26

Свойства минералов силлиманитовой группы

Минерал	Кристаллографическая система	Плотность, кг/м ³ · 10 ⁻³	Увеличение объема при обжиге, %	Температура начала кристаллизации муллита, °С
Кианит	Триклинная	3,5–3,6	16–18	1300–1350
Андалузит	Ромбическая	3,1–3,2	3–5	1350–1400
Силлиманит	Ромбическая	3,2–3,75	7–8	1500–1550

Месторождение кианита, не требующего обогащения, находится в Якутии (Чайнытское). Остальные месторождения — на Урале, в Казахстане и Карелии — требуют обогащения.

Волластонит, или дощатый шпат (CaSiO₃ или Ca₃Si₃O₉), относится к цепочным силикатам с кольцевым радикалом Si₃O₉. Существует в двух модификациях: α-форме — псевдоволластонит (псевдогексагональной сингонии) и β-форме — собственно волластонит (триклинной сингонии). При 1125°С β-волластонит необратимо переходит в α-форму с незначительным изменением объема. В природе встречаются обе модификации. В небольшом количестве в волластоните присутствуют примеси Al₂O₃, MnO, MgO, TiO₂, K₂O и Na₂O. Главная технологическая ценность волластонита состоит в его способности уменьшать влажностное расширение фаянсовых масс после обжига. Кроме того, добавка волластонита в керамические массы уменьшает их усадку при спекании и увеличивает прочность изделий, что связывают с реакцией



идущей с образованием тугоплавкого анортита и кристобалита. Благодаря игольчатой форме кристаллы волластонита способствуют лучшему увлажнению и перемешиванию керамической массы, повышают прочность сырца и способствуют более быстрому удалению воды при сушке. Волластонит вводят в состав фарфоровых масс для производства столовой посуды, санитарно-технических и художественных изделий, а также и глазури для улучшения их разлива, придания им блеска и прочности. Особо рекомендуют вводить волластонит в массы скоростного обжига в производстве облицовочных плиток, бытовой посуды. Хорошие электрофизические свойства волластонита позволяют ис-

пользовать его для изготовления изделий технической керамики электро- и радиотехнического назначения. В этом случае применяют сырье высокой чистоты. Природные запасы волластонита достаточно велики. Перспективны месторождения в Средней Азии, Казахстане и Молдове.

Циркон ($ZrSiO_4$) встречается в природе в виде минерала такого же названия. Теоретическое содержание ZrO_2 в цирконе 67,03%, однако в природных минералах его количество редко превышает 60–62%. Наиболее частой примесью является HfO_2 (до 4%), почти всегда присутствуют Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 . Циркон не залегает в земной коре в виде концентрированных скоплений, а встречается в виде отдельно вкрапленных кристаллов в нефелин-сиенитах, гранитах, пегматитах, гнейсах, диоритах. Цирконовую руду обязательно обогащают, получая при этом цирконовый концентрат. Выпускают концентрат марки КЦЗ (ОСТ 48-82-74) с размером частиц 0,10–0,15 мм состава (%): $ZrO_2 > 65$; $Fe_2O_3 < 0,1$; $TiO_2 < 0,4$; $Al_2O_3 < 2,0$; $CaO < 0,1$; $MgO < 0,1$; $P_2O_5 < 0,15$; влажность $< 0,5$.

Благоприятные свойства циркона — небольшой ТКЛР, низкая теплопроводность, сравнительно высокое электросопротивление при повышенных температурах, достаточная прочность — обуславливают его применение в производстве технической керамики. Особенно широко его используют в качестве добавок в специальных видах фарфора, авто- и авиасвечных массах, обмазках, глазуриях. Дефицит и высокая стоимость циркона сдерживают расширение областей его применения.

Литийсодержащее сырье в природе представлено алюмосиликатами — эвкриптитом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), сподуменом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), петалитом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) и др. Наиболее распространен сподумен. Литиевые минералы используют как основной компонент в производстве керамики, обладающей исключительно высокой термостойкостью благодаря уникальному свойству — отрицательному ТКЛР в области температур 20–400°C. Литиевые минералы и продукты их химической переработки, например Li_2CO_3 , используют также в качестве добавок для снижения температуры спекания фарфора и фаянса, повышения их термостойкости, улучшения розлива глазури.

5.6. Искусственные сырьевые компоненты

Природное сырье при известных своих преимуществах (доступность, сравнительная дешевизна, существенные запасы) обладает

серьезным недостатком — загрязненностью и неоднородностью, что не позволяет получать изделия с требуемыми стабильными свойствами. Поэтому повышение качества изделий должно основываться на использовании чистого сырья, в большинстве случаев получаемого искусственно. Для этого могут быть использованы различные методы: разложение соединений прокаливанием или плавлением, окисление или восстановление металлов и металлоидов, синтез в твердой фазе, гидротермальный синтез, кристаллизация из стекла, совместное осаждение и др. По химическому составу искусственное сырье, используемое в технологии керамики, представлено простыми оксидами, бескислородными соединениями (карбиды, нитриды, бориды, силициды) либо соединениями сложного состава (муллит, цельзиан, кордиерит, сподумен, титанаты и др.).

Оксиды металлов. *Оксид алюминия*, выпускаемый промышленностью в виде технического глинозема и электрокорунда, — основное сырье для производства корундовой и высокоглиноземистой керамики. Оксид алюминия имеет три основные кристаллические модификации. В природе встречается только α -форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. При термической обработке гидроксидов алюминия образуется γ -форма. При 1100–1200°C γ - Al_2O_3 начинает необратимо переходить в α -форму. В отсутствие минерализаторов процесс совершается медленно, для его полного завершения в приемлемые сроки требуется температура 1400–1450°C. Превращение γ - Al_2O_3 в α -форму сопровождается уменьшением объема на 14,3%, что необходимо учитывать при построении технологического процесса. Третья модификация — β - Al_2O_3 — это группа алюминатов, химический состав которых может быть представлен формулами: $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MeO} = \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}$ и др., $\text{Me}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$ и др.). При 1600–1700°C β - Al_2O_3 разлагается на α - Al_2O_3 и соответствующий оксид, выделяющийся в виде пара.

Технический глинозем, представляющий смесь α , β , γ модификаций Al_2O_3 в качестве примесей содержит SiO_2 (до 0,2%), Fe_2O_3 (до 0,08%), $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (до 0,6%), TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , SnO_2 (в сумме до 0,06%). В зависимости от чистоты и соотношения модификации Al_2O_3 ГОСТ регламентирует 11 марок глинозема, пять из которых предназначены для производства различных видов керамики.

Технический глинозем получают преимущественно из бокситов — горной породы, состоящей в основном из гидроксидов алюминия, по методу Байера. Полученный чистый гидроксид алюминия очищают, освобождают от маточного раствора и направляют на каль-

цинацию во вращающиеся барабанные печи. После прокаливания при 1150–1200°C получают однородный сыпучий белый порошок — технический глинозем, содержащий не менее 25–30% α -Al₂O₃. Увеличение температуры прокаливания, введение в шихту небольшого количества минерализаторов (MgF₂, AlF₃, B₂O₃ и др.) позволяют получать более чистый технический глинозем с повышенным (до 95%) содержанием α -формы. Для получения специальных марок глинозема вводят добавки, например, при изготовлении марки ГДМК добавляют 0,2–0,3% MgO.

Электрокорунд получают плавкой технического глинозема или боксита в электрических дуговых печах. В первом случае образуется белый электрокорунд, во втором — так называемый нормальный (черный). В белом содержание Al₂O₃ составляет не менее 98%, в нормальном — 91–95%. В производстве керамики используют только белый электрокорунд, представляющий собой α -Al₂O₃.

В исследовательской практике для получения чистого высокодисперсного порошка оксида алюминия используют термическое разложение различных солей (нитрата и хлорида алюминия, алюмоаммиачных квасцов и др.). Растворимые соли алюминия применяют при получении активных порошков методом соосаждения с последующим прокаливанием.

Диоксид циркония (минерал бадделеит) имеет температуру плавления около 2700°C, характеризуется низкой теплопроводностью, малой смачиваемостью жидкими металлами и стеклами, устойчивостью в кислых средах, высокой термической прочностью.

Диоксид циркония имеет кристаллическую решетку, относящуюся к моноклинной сингонии, переходящую при нагревании в интервале 1000–1200°C в тетрагональную модификацию, которая при охлаждении снова переходит в моноклинную с уменьшением объема на 3–4%. Это обычно вызывает разрушение изделий на основе ZrO₂. Для исключения этого явления вводят стабилизирующие добавки — CaO, MgO, Y₂O₃, Ce₂O и др., образующие с ZrO₂ устойчивый твердый раствор замещения кубической модификации со структурой типа флюорита.

Диоксид циркония получают химической переработкой содержащих цирконий обогащенных руд, главным образом циркона (ZrSiO₄). Поскольку все циркониевые минералы содержат трудноотделимую примесь HfO₂, она почти всегда присутствует в диоксиде циркония.

Для получения диоксида циркония из цирконовых концентратов используют различные способы, которые можно разделить на две

группы: без перевода соединений циркония в раствор (прямые способы) и с их растворением. По степени очистки от примесей (кроме HfO_2 могут присутствовать SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5) различают диоксид циркония трех видов: технический (содержание $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ не менее 97,5%), чистый (ZrO_2 не менее 99,5%, в том числе 1,5–2% HfO_2) и особо чистый (очищенный от HfO_2 с содержанием ZrO_2 не менее 99,5%).

Промышленность выпускает также порошки стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония. Для этого стабилизирующие добавки в виде соответствующих гидроксидов вводят в гидроксид циркония с последующим прокаливанием. Электроплавленный ZrO_2 со стабилизирующими оксидами получают плавкой в дуговых печах технического диоксида циркония с определенным количеством соответствующего стабилизатора.

Диоксид кремния, получаемый искусственно (кварцевое стекло, аморфный и синтетический кремнезем), применяют в производстве кварцевой керамики. Кристаллический (природный) кремнезем для производства кварцевой керамики используют чрезвычайно редко из-за технологических трудностей.

Кварцевое стекло получают плавлением природных разновидностей кремнезема: непрозрачное из высококачественных кварцевых песков, прозрачное — горного хрусталя, жильного кварца и обогащенных кварцитов, высокочистое из аморфного кремнезема. При этом содержание SiO_2 в песке должно быть не менее 99,6–99,7%, в горном хрустале и кварцитах — не менее 99,96–99,98%, в синтетическом кремнеземе примесей должно быть еще меньше, чем в природных материалах. Синтетический кремнезем получают гидролизом или прямым окислением в высокотемпературном пламени соединений кремния: CH_3SiCl_4 , SiCl_4 и др.

Оксид магния — одно из наиболее тугоплавких соединений, его температура плавления около 2800°C , кристаллизуется в кубической сингонии, не имеет полиморфных превращений, характеризуется высокой химической стойкостью к основным средам, в частности к воздействию оксидов железа и металлургических шлаков. Это предопределяет его широкое использование в производстве огнеупоров для металлургической и цементной промышленности, а также для изготовления периклазовой, форстеритовой, клиноэнстатитовой керамики.

Промышленность выпускает несколько разновидностей технического оксида магния, получаемых различными методами: химической переработкой магнийсодержащих минералов, главным об-

разом магнезита, из морской воды (рапы), сжиганием металлического магния в токе кислорода при 1200°C.

В зависимости от химической и термической предыстории MgO существенно отличается своими свойствами, прежде всего размерами и формой кристаллов, что оказывает влияние на активность при спекании. Наиболее активный оксид магния в виде игольчатых кристаллов получают при обжиге гидроксида магния в неподвижном слое. Обжиг во вращающейся печи приводит к получению округлых частиц оксида магния и снижению его активности. Порошок, получаемый окислением магния и особенно прокаливанием хлорида магния, имеет сравнительно крупные плотные кристаллы и спекается очень трудно. Промышленность характеризует оксид магния только по степени чистоты — «чистый» и «чистый для анализа», не отражая других показателей, что может создавать технологические трудности при использовании порошков одной квалификации, но полученных разными методами. Из технического оксида магния в электрических дуговых печах получают плавленный MgO, широко используемый для получения огнеупоров.

Оксиды некоторых других металлов кроме широко используемых оксидов алюминия, бериллия, циркония, кремния, магния также находят применение в технологии керамики, прежде всего технической. Методы получения порошков оксидов зависят от исходного сырья и во многом определяют их чистоту и активность. В табл. 27 приведены краткие сведения о получении некоторых оксидов, используемых в технологии керамики.

Таблица 27

Методы получения порошков некоторых оксидов

Оксид	Исходное сырье	Схема получения порошка
CaO	Известняк, мел	Прокаливание при 1000–1200°C
Y ₂ O ₃	Монацит (Ce, La, Y, Th)PO ₄	Отделение элементов иттриевой подгруппы от цериевой, выделение иттриевых соединений, прокаливание
	Оксалат иттрия	Прокаливание при 800–900°C
Sc ₂ O ₃	Отходы производства урана, шлаки от плавки олова и ферровольфрама	Выделение соединений скандия многократным избирательным растворением и осаждением, прокаливание
ThO ₂	Торит ThSiO ₄ , Торогуммит Th(SiO ₄) _{1-x} (OH) _{4x}	Химическая переработка
UO ₂	Урановая смолка, фосфаты и арсенаты урана	Химическая переработка
TiO ₂	Рутил TiO ₂ , ильменит FeTiO ₃ , сфен CaTiSiO ₅ , перовскит CaTiO ₃	Химическая переработка

Бескислородные тугоплавкие соединения. В технологии керамики находят применение различные карбиды, нитриды, бориды, силициды. В природе этих соединений, как правило, не существует, и их получают искусственно. Наиболее распространенными методами получения порошков тугоплавких соединений являются: синтез из простых веществ (I), взаимодействие оксидов, солей или других соединений металлов с неметаллами или их соединениями (II), взаимодействие газообразных или легколетучих соединений металлов и неметаллов с осаждением из газовой фазы (III), металлотермическое восстановление оксидов (IV). Некоторые методы не имеют широкого промышленного распространения и используются лишь в лабораторной практике. Наиболее распространенные представлены в табл. 28.

Таблица 28

Методы получения порошков некоторых бескислородных соединений

Соединение	Метод	Исходные вещества	Условия получения
Карбид кремния (SiC)	I	Кремний, сажа	Ступенчатый нагрев при 1150–1200°C и 1250–1350°C смеси расчетного состава
	II	Кварцевый песок, нефтяной кокс	Нагрев в электрической печи с добавкой в шихту древесных опилок и поваренной соли по методу Ачесона
Карбиды циркония, гафния, ниобия, тантала (ZrC, HfC, NbC, Ta ₂ C)	I	Порошки металлов, сажа	Нагрев при 1600–1900°C брикетов из смеси расчетного состава
	II	Оксиды металлов, сажа	Нагрев при 1700–1950°C и циклическом виброперемещении или в среде H ₂ (вакууме)
	III	Хлориды металлов, метан, водород	Нагрев парогазовой смеси до 350–400°C в графитовой трубке или синтез при 1250–1450°C
Нитрид алюминия (AlN)	I	Порошок алюминия, азот или аммиак	Нагрев в токе азота или аммиака при 1000–1300°C
	II	Оксид алюминия, сажа, азот	Нагрев смеси расчетного состава в токе азота при 1500–1800°C
Нитрид бора (BN)	I	Бор, азот	Нагрев порошка аморфного бора в токе азота при 2000°C
	II	Борный ангидрид (кислота), сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1500–1700°C
	III	Хлорид бора и аммиак или боразин и азот	Нагрев при 1000–1500°C

Нитрид кремния (Si_3N_4)	I	Порошок кремния, азот или аммиак	Азотирование кремния по двухступенчатому режиму: при 1300–1350°C и 1450–1550°C
	II	Кварцевый песок, сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1250–1300°C в токе азота
	III	Хлорид кремния, азот, водород (или аммиак)	Нагрев при 1000–1560°C
Дисилицид молибдена (MoSi_2)	I	Молибден, кремний (избыток 5%)	Нагрев расчетной смеси при 1350–1400°C

5.7. Техногенное сырье

В результате активной хозяйственной деятельности человека в природе накапливаются огромные отходы. В мире ежегодно извлекается около 100 млрд. т различного минерального сырья, значительная часть которого после выделения полезных компонентов идет в отвал. Только в Республике Беларусь уже накоплено несколько млрд. т различных шлаков и зол.

Источниками различных отходов являются тепловая энергетика и топливная промышленность (золы и шлаки); угледобыча и углеобогащение (пустые породы, угольный шлам, хвосты флотации); горно-добывающие отрасли (вскрышные и попутно добываемые породы); черная и цветная металлургия (доменные, ферросплавные, сталеплавильные шлаки, нефелиновые шламы); химическая промышленность (фосфорные шлаки, пиритные огарки, фосфогипс); промышленность строительных материалов (отходы от обогащения каолинов, переработки асбестовых, тальковых и других руд, бой кирпича, стекла и других изделий, отходы от пиления и обработки камня и керамических изделий); лесная и деревообрабатывающая промышленности (опилки, лигнин, сульфитно-спиртовая барда) и др. В соответствии с ГОСТ 25916–83 к отходам производства относят такие остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, которые при производстве продукции утратили полностью или частично исходные потребительские свойства. Отходы производства часто называют техногенным сырьем. И вместе с отходами потребления — изделиями и материалами, утратившими свое первоначальное предназначение в результате физического или морального износа, — отходы производства составляют

вторичные материальные ресурсы. Те из них, которые в настоящее время можно рационально использовать, относят ко вторичному сырью, остальные — к неиспользуемым отходам, применение которым будет найдено в будущем, по крайней мере для заполнения оврагов, выработок и т. п.

По химическому составу отходы различных производств весьма разнообразны (табл. 29). Они в основном представлены силикатами и алюмосиликатами элементов первой и второй групп периодической системы, что делает их весьма перспективными для производства строительных материалов, в том числе керамических, однако непосредственное использование такого сырья весьма затруднено из-за нестабильности состава и свойств.

Для предварительного выбора возможных путей применения техногенного сырья можно использовать классификацию твердых (Т) и жидких (Ж) продуктов, предложенную П. И. Боженковым (табл. 30).

Таблица 29

Усредненный химический состав некоторых отходов

Оксиды и их содержание, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	п. п. п.
Зола ТЭЦ							
49,5	15,6	28,9	1,1	0,9	0,4	1,5	1,3
Зола ГРЭС							
15,3	5,7	13,6	36,9	5,6	0,5	0,4	22,9
Шлак доменный							
41,5	11,5	1,6	42,9	—	2,5	—	—
Шлак медеплавильный							
44,5	11,5	32,3	7,7	1,1	2,8	—	—
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	п. п. п.
Шлам бокситовый							
17,4	7,6	22,1	35,7	1,2	1,9	0,3	11,8
Формовочная земля							
95,3	—	1,7	следы	—	—	—	2,4
Хвосты обогащения никелевого производства							
46,1	13,1	14,2	7,6	9,8	2,9	2,2	3,2

Классификация побочных продуктов по П. И. Божену

Отличительный признак продукта	Группа	Условия образования	Агрегатное состояние	Характеристика продукта
Класс А				
Сохранившие природные свойства	I	Карьерные остатки	Т	Порошки (<0,5 мм), пески (>5 мм), щебень (<100 мм), крупные камни (>100 мм)
	II	Остатки после извлечения полезных продуктов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, камни
Класс Б				
	I	Обработка ниже температуры спекания	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии (шламы), остатки после выщелачивания
Измененные в ходе переработки в результате глубоких физико-химических процессов	I	Обработка ниже температуры спекания	Т	Порошки — остатки от сепарации, осажденная пыль, остатки после выщелачивания, отмучивания или сепарации; дробленые спеки и шлаки, щебень, камни
			II	Полное или частичное расплавление после обработки
	Т	Продукты измельчения, осажденная пыль; пески и щебень — плотные, пористые, гранулированные; застывшие глыбы расплава и шлаков		
	III	Осажденные из растворов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень
	Класс В			
Образовавшиеся в отвалах		Длительное хранение	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, крупные камни

Наибольший объем занимают продукты класса А, сохранившие природные свойства соответствующих горных пород. Их легче всего использовать для производства строительной керамики при обеспечении необходимой чистоты и соответствующего зернового состава. Особый интерес представляют твердые, реже жидкие продукты I и II групп классов А и Б, не требующие предварительного измельчения (порошки, суспензии, шламы). Однако надежных технологий для использования шламов пока нет.

Продукты класса В, накопленные в отвалах, крайне не стабильны по составу, поэтому могут быть использованы для производства керамических изделий лишь в ограниченном количестве.

Основные технические требования к отходам для изготовления керамики в общем виде следующие: высокое содержание силикатов и алюмосиликатов, ограниченное содержание карбонатов и других соединений, разлагающихся при нагревании с выделением газов; низкое (менее 1%) в пересчете на SO_3 содержание серы; отсутствие хлоридов, фторидов и других соединений, выделяющих при нагревании токсичные газы; ограниченный (менее 1,5–2 мм) размер грубодисперсных зерен.

Использование отходов производства и различных побочных продуктов, особенно с учетом заметного истощения эксплуатируемых месторождений разведанного кондиционного сырья, имеет большое экономическое значение. При этом исключаются затраты на геолого-разведку, строительство карьеров, значительно уменьшаются затраты на топливо, так как многие отходы содержат горючие компоненты. Попутно решаются важные экологические проблемы.

Имеющийся опыт свидетельствует о том, что в настоящее время промышленность строительных материалов, в силу специфики производства и требуемых свойств готовой продукции, является практически единственной отраслью народного хозяйства, способной эффективно и в больших масштабах использовать отходы других производств.

Уже использованы миллионы тонн отходов горно-рудной промышленности, доменных, топливных и других шлаков, а также золы электростанций. На основе зол и шлаков ТЭС выпускают более 15 видов строительных материалов, таких как кирпич, керамзит, аглопорит и др. При этом содержание золы в кирпиче доведено до 85%, а за счет наличия углерода в золе расход топлива сокращен в 1,5–4 раза. Разработана технология получения кирпича и аглопорита с использованием масс, состоящих на 70–100% из отходов углеобогащения, что наполовину может заменить добываемые в карьерах глинистые породы

и снизить себестоимость изделий на 20–25%. Разработаны также технологии кирпича с использованием золы уноса, бытовых отходов, красного шлама (отхода глиноземного производства) и других техногенных продуктов.

Большой интерес представляют вскрышные породы при разработке угольных шахт и карьеров, в которых может встречаться каолин, вспучивающиеся глины и др. Известен опыт получения силанов при обжиге некоторых отходов угледобычи в среде азота.

И все же нынешние масштабы использования техногенного сырья пока явно недостаточны, они гораздо меньше имеющихся ресурсов, что создает неисчерпаемые резервы для их вовлечения в производство в первую очередь строительных керамических изделий и материалов.

5.8. Технологические связи

Большинство применяемых для производства технической керамики исходных веществ являются непластичными, например оксиды, некоторые силикаты, шпинели, титанаты, цирконаты, ферриты и др. Чтобы сформовать из порошков непластичных материалов изделие, необходимо придать им связность, т. е. ввести технологическую связку. Такая связка может быть впоследствии удаляемой, т. е. выполнять свою функцию только на стадии формования изделия, поскольку выгорает полностью при обжиге и не оставляет вредной для свойств изделия зольности. Таково подавляющее большинство технологических связок органического состава.

Органические вещества или их растворы, которые придают керамическим массам свойства формуемости и определенную пластичность, часто называют пластификаторами, а процесс и результат их воздействия — пластификацией, что не совсем точно. В ряде случаев технологическая связка также может выполнять свою функцию на стадии формования, но оставлять в изделии неорганический остаток, который влияет при обжиге на формирование фазового состава изделия и, соответственно, на его свойства. Такую связку следует рассматривать как частично удаляемую. К такому типу связок следует отнести увлажненную глину, раствор фосфатов, кремнеорганические соединения, золы и тела неорганических соединений, некоторые органические и металлоорганические соединения и другие вещества. Как тот, так и другой тип связок применяют в производстве изделий технической керамики и некоторых огнеупоров. Однако наибольшее распространение имеют временные технологические связки первого типа

органического состава, так как они позволяют сохранить исходную чистоту изготавливаемой технической керамики, что является в ряде случаев решающим обстоятельством.

Кроме прямой задачи, заключающейся в связывании разрозненных частиц формуемых непластичных порошков в однообразное по структуре тело, вводимые органические и неорганические связки могут выполнять и другие функции, например, способствовать удержанию воды, проявлять антистатические и пеногасящие свойства. Известно, что некоторый тип бактерий способствует повышению пластичности и связности малопластичных масс. Органические добавки, временно вводимые в массы, применяются также для стабилизации водных шликеров и глазурей и улучшения их литейных свойств, улучшения прессовочных свойств порошковых масс полусухого прессования, интенсификации помола исходных материалов, обеспечения необходимой прочности отформованных заготовок во влажном и сухом состоянии и требуемой структуры пористой керамики за счет пено- или газообразования.

Создание П. А. Ребиндером теории физико-химической механики дисперсных фаз способствовало развитию научных представлений о процессах формования изделий из керамических масс и выявлению основных факторов, влияющих на эти процессы. Для оценки реологических (формовочных) свойств керамических масс принято использовать такие параметры, как вязкость, модули быстрой и замедленной обратной деформации, эластичность, время релаксации, пластичность.

К временным технологическим связкам (какое бы они ни имели назначение) предъявляется ряд требований. Связки должны выгорать, не оставляя в изделии остатка (золы) или оставляя его в минимальных (безвредных) количествах. Связка также должна обладать способностью смачивать минеральные частицы керамического порошка, образуя при этом на поверхности частиц сорбционные пластично-вязкие оболочки. Связка должна иметь минимальную адгезию к поверхности металлических форм, не должна быть токсичной (и продукты ее разложения) и загрязнять окружающую воздушную среду.

Временная связка при введении ее в увлажненную пастообразную керамическую массу обволакивает каждую частицу твердой фазы, образуя коагуляционную структуру, в которой связь между твердыми частицами образуется за счет молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и ионных сил. Прослойка между твердыми частицами благоприятствует их взаимному передвижению, т. е. подвижности. При этом, если органическая связка имеет полярные молекулы, которые адсорби-

руются на твердых частицах, смачивание может улучшаться. В результате введения временной технологической связки у такой массы появляется пластичность. Пластичность массы — свойство структурированной дисперсной системы из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего воздействия желаемую форму и сохранять эту форму после прекращения внешнего воздействия. Введенная в массу определенной структуры связка придает присущие дисперсным системам структурно-механические свойства (прочность, упругость, вязкость, пластичность), позволяющие формовать из них изделия.

В настоящее время известно большое количество различных по составу и действию связок. Однако независимо от того, к какому классу соединений относится технологическая связка, какой имеет состав и какие физико-химические процессы происходят при ее введении в керамическую массу (а они различны), ее основное назначение остается всегда неизменным — придать свойства формованности массе и механической прочности полуфабрикату, достаточные для дальнейших операций с отформованным изделием.

По своей химической природе и свойствам технологические связки могут быть твердыми или жидкими, водорастворимыми или растворимыми только в органических жидкостях, иметь природное или синтетическое происхождение. Большинство применяемых в производстве керамики технологических связок органического состава является твердыми водорастворимыми веществами. Связующие свойства они приобретают при растворении в воде и соответственно в органических жидкостях. Таким образом, воду также можно рассматривать как компонент технологической связки.

Водорастворимыми органическими связками являются декстрин, крахмал, мука, поливиниловый спирт (ПВС), водорастворимые эфиры целлюлозы, например метилцеллюлоза (МЦ) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), гидроксипропилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, альгинат натрия и аммония и др. В табл. 31 даны химические формулы наиболее распространенных водорастворимых органических связок.

Таблица 31

Химические формулы водорастворимых связок

Связка	Формула основного звена макромолекулы
Метилцеллюлоза	$-C_6H_7O_2(OH)_2-$ $-(OCH)_3-$
Карбоксиметилцеллюлоза	$-C_6H_7O_2(OH)_2-$ $-(OCH_2COOH)-$

Связка	Формула основного звена макромолекулы
Поливиниловый спирт	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array} $
Полиакриламид	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}-\text{O} \end{array} $
Альгинат натрия	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ // \\ \text{O}-\text{Na} \end{array} $
Альгинат аммония	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ // \\ \text{O NH}_3 \end{array} $

Декстрин — продукт гидролиза крахмала, представляющий собой смесь углеводов. Выпускается по ГОСТ 6034–74, согласно которому влажность декстрина должна быть не более 5%, содержание золы не более 0,6%, кислотное число 40–50 мг КОН, растворимость в воде при 20°C на сухое вещество 60–90% для разных марок. Водный раствор декстрина придает массе высокую прочность. Применяется главным образом для вытягивания керамических трубок. Обычная концентрация 10%.

Мука (пшеничная или ржаная) — одно из давно известных связующих. Применяется в виде щелочных клейстеров. Обладает высокой клеящей способностью. Клейстер готовится путем смешивания муки с водой при нагревании до 50–80°C в присутствии аммиака или едкого натра. Дозировка составляет 2–3% по массе для порошков и 3–5% для пластичных масс.

Поливиниловый спирт (ПВС) — порошок белого цвета, растворимый в воде при нагревании до 70°C, при 20°C нерастворим. Выпускается промышленностью по ГОСТ 10779–78. ПВС широко применяется в производстве технической керамики как связка в прессовых и пластичных массах, для протяжки, пленочного литья. ПВС практически не имеет зольности, обладает высокой связующей способностью, придает высушенным заготовкам большую прочность, обеспечивающую механическую обработку изделия. Не рекомендуется применять ПВС при наличии в массе оксида бора, солей борной и фосфорной кислот. Для пластификации порошков вводится 2–3% по сухой массе, а для пластичных масс, подлежащих протяжке, до 8%.

Растворимые эфиры целлюлозы — это наиболее распространенные водорастворимые связующие вещества.

Метилцеллюлоза (МЦ) — это простой эфир целлюлозы и метилового спирта; представляет собой сыпучий порошок белого или слегка желтоватого цвета, хорошо растворимый только в холодной воде. Его истинная плотность 1290–1310 кг/м³ (при 20%). Насыпная плотность 300–500 кг/м³. Ценное свойство метилцеллюлозы — отсутствие зольности. МЦ активно поглощает влагу воздуха, хранить ее следует в сухом помещении. Для пластификации применяются водные растворы концентрации 2–5% по массе. МЦ хорошо сочетается с другими водорастворимыми эфирами целлюлозы, поливиниловым спиртом. МЦ — легко воспламеняющееся и взрывоопасное вещество. Температура воспламенения 360°С, нижний предел взрываемости 30 г/м³. В керамической технологии применяется водорастворимая марка МЦ-4 (ТУ 6-01-717-72).

Для получения истинного раствора МЦ рекомендуется сначала замачивать ее небольшим количеством горячей воды, чтобы равномерно смочить порошок, а затем долить холодную воду до требуемой концентрации.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Однако промышленность выпускает не чистую КМЦ, а ее натриевую соль, в связи с чем она имеет зольность, величина которой зависит от степени замещения водородного иона на ион натрия, в связи с чем зольность имеет переменные значения и составляет до 15% по массе и более. Выпускаемая Na-КМЦ по стандарту используется со степенью замещения более 82 и степенью полимеризации не менее 500. КМЦ — белое порошкообразное или волокнистое вещество с насыпной плотностью 400–800 кг/м³. Истинная плотность Na-КМЦ — 1590 кг/м³. Na-КМЦ растворяется одинаково хорошо в холодной и горячей воде с образованием нейтральных непенящихся растворов. Водные растворы Na-КМЦ имеют высокую вязкость, максимальное значение рН составляет 6–9. Na-КМЦ хорошо совмещается со многими другими водорастворимыми веществами — крахмалом, козеином, желатином, глиноземом и др. Для придания формуемости в керамическую массу вводится раствор, содержащий 0,5–2% по массе КМЦ с соответствующей влажностью.

В производстве технической керамики находят применение и другие эфиры целлюлозы. Однако их производство и соответственно применение ограничено.

Нерастворимые в воде органические вещества, применяемые в качестве временных технологических связок, разделяют на жидкие и твердые. Неводные жидкости — это главным образом высыхающие масла: тунговое, льняное, трансформаторное. Применяются они главным образом для приготовления масс, подлежащих протяжке (трубки, капилляры). Однако использование этих жидкостей (например, тунгового масла) ограничено ввиду их высокой стоимости.

Широкое применение находят твердые органические связки, используемые самостоятельно без растворителей, например парафин, и связки, растворимые в органических жидкостях, таких как каучук, различные смолы и битумы. Наибольшее распространение в отечественном производстве технической керамики получили парафин и его компаунды.

Парафин представляет собой смесь твердых углеводородов различного строения. Парафин — продукт переработки нефти; его состав и некоторые свойства зависят от свойств перерабатываемой нефти. Так, например, температура его плавления 42–55°C, наличие примесей масел 0,1–5%. В зависимости от состава меняется его вязкость, связующая способность. Поэтому всегда необходимо знать исходные свойства парафина, которые стандартизированы (ГОСТ 23683–79) и подразделяются на высокоочищенные, медицинские, технически очищенные и неочищенные. В технологии технической керамики предпочтительно использовать технические сорта со средним содержанием масел, улучшающих свойства пластифицированных масс. Парафин — термопластичное вещество, т. е. в определенных температурных интервалах она меняет только свойства, а не состав. При температуре несколько выше температуры плавления (70–80°C) парафин обладает малой вязкостью и высокой текучестью. Горячая парафиновая суспензия (горячий шликер) является основой для процесса литья под давлением. При температуре несколько ниже температуры плавления, т. е. 40–45°C, парафин легко подвергается пластической деформации, что создает основу для подготовки пастообразных масс для пластического формования, протяжки или прокатки. Свойство хладотекучести используется для подготовки масс для прессования. При агрегатном превращении парафиносодержащих масс (в зависимости от температуры и технологии обработки) меняется состояние парафина, что является основой для горячего литья под давлением и без него, протяжки и прессования. Охлажденные пластифицированные массы легко поддаются обточке. При нагревании парафин увеличи-

вается в объеме на 13%. Парафин легче воды, является ярко выраженным гидрофобным веществом. Растворим в большинстве органических растворителей. С металлами не реагирует. Стоек против любых химических реагентов.

Каучук. Известно, что каучук и его растворы в органических растворителях (ацетоне, бензине, бензоле и др.) являются отличным клеящим веществом, обладают высокой пластичностью. Применяются как временная технологическая связка при пленочном литье.

Смолы, бакелит — терморезистивные вещества. При повышении температуры они переходят в жидкое состояние и полимеризуются. Керамические массы связки этого типа вводятся обычно в виде тонкодисперсного порошка. После тщательного перемешивания смесь нагревается до температуры 150–300°C (в зависимости от свойств смолы). В этом состоянии она размягчается, приобретает пластические свойства, и изделие формируется. Формовка производится на литьевых машинах поршневого действия под давлением. При обжиге связка выгорает лишь частично. В нашей стране применение терморезистивных технологических связок весьма ограничено.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают значительное место среди органических веществ, применяемых в производстве технической керамики. Назначение ПАВ соответствует их названию — это вещества, повышающие поверхностную энергию частиц твердых тел, в результате чего улучшается их смачивание органическими веществами. ПАВ — полярные жидкости. Их действие основано на том, что молекулы, смачивая поверхность твердых частиц, ориентируются полярными группами (карбоксильными) к поверхности частиц, понижая тем самым их поверхностную энергию. Неполярные радикалы ПАВ (углеводородные) обращены во внешнюю сторону и взаимодействуют с неполярными молекулами органической связки. Наиболее распространена в технологии технической керамики ПАВ олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}-COOH$). Это густая маслообразная жидкость с плотностью 898 кг/м³ и температурой плавления 16°C. Хорошими поверхностно-активными свойствами обладает воск. Иногда его применяют в смеси с олеиновой кислотой и реже самостоятельно. Дозировка ПАВ обычно находится в пределах 0,5% массы керамического порошка.

Смазывающие вещества — это неполярные жидкие масла, в основном нефтяного происхождения, которые характеризуются малым значением поверхностного натяжения. Они имеют разнообразное

применение. Первое — в составе гидроорганической эмульсии, вводимой в сухую керамическую массу при ее прессовании с целью уменьшения трения между частицами и предотвращения прилипания массы к поверхностям металлических пресс-форм. В этом случае смазывающие вещества являются временной технологической связкой, выгорающей при обжиге изделия.

В некоторых случаях, в целях предотвращения прилипания формируемого полуфабриката, изделия или формы смазывают по поверхности. В иных случаях вводимая связка выполняет несколько функций. Например, олеиновая кислота, являющаяся ПАВ, в то же время выполняет смазывающие функции. Парафин также способствует снижению адгезии массы к металлическим формам.

6. ОБЩАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В керамических производствах, несмотря на их разнообразие, можно выделить ряд основных общих стадий, или технологических «переделов».



Рис. 16. Последовательность основных стадий керамической технологии

Подготовка исходных компонентов должна обеспечить для каждого компонента керамической массы заданный химико-минералогический состав, необходимую степень чистоты, а также физическое состояние и влажность, требуемые для последующей переработки.

Эта стадия включает процессы обогащения (или «облагораживания») минерального сырья, т. е. промывку водой, сортировку, магнитную или ситовую сепарацию, химическую очистку и другие способы удаления вредных примесей; предварительное дробление; сушку сырья до влажности, обеспечивающей возможность измельчения; предварительную термическую обработку (обжиг), обеспечивающую необходимые фазовые превращения, уплотнение и удаление летучих компонентов. В ряде случаев (главным образом при использовании глин и каолинов) предварительный обжиг, называемый «обжигом на шамот», преследует также цель устранения излишних пластических свойств, отрицательно влияющих на поведение изделий в сушке и в заключительном обжиге.

Перечисленные процессы характерны для подготовки различных видов природного сырья, применяемого в керамической технологии. Кроме того, во многих производствах (особенно при изготовлении технической керамики с использованием исходных компонентов, являющихся продуктами химической промышленности) применяют предварительную термическую обработку для синтеза нужных химических соединений (силикатов, титанатов, шпинелидов и т. д.) в виде так называемых «спеков».

Следует отметить, что процесс изготовления шамота или спеков, в свою очередь, может состоять из многих технологических переделов: измельчения и смешивания компонентов, формования брикетов, их сушки и обжига. Таким образом, весь рассматриваемый ниже цикл технологических операций керамического производства может как бы повторяться дважды: сначала — в стадии подготовки компонентов массы, затем — при изготовлении готовых изделий.

Измельчение компонентов обеспечивает получение размеров их зерен в соответствии с особенностями последующей технологии и требованиями к свойствам изделий. Для измельчения используют разнообразные помольные машины непрерывного или периодического действия. Для глинистых пород (глины, каолины) процесс измельчения нередко заменяют так называемым «распусканием», т. е. диспергацией до природных первичных частиц глиняных минералов, происходящей при действии воды на куски породы.

Смешивание компонентов должно обеспечивать получение однородной композиции (шихты, массы) определенного химико-минералогического и зернового состава. После весовой или объемной дозировки компоненты смешивают в периодических или непрерывно действующих смесителях. В ряде случаев процессы смешивания компонентов совмещают с их измельчением в мельницах тонкого помола.

Подготовка массы должна придавать ей определенные физические свойства — плотность, вязкость, пластичность, необходимые для последующих процессов формования. Эти свойства обуславливаются прежде всего надлежащим содержанием в массе «временной» (или «технологической») связки. Последняя, представляющая собой, как правило, жидкость, хорошо смачивающую минеральные частицы, обеспечивает определенную пластичность дисперсной системы, а затем удаляется при последующей термической обработке сформованного полуфабриката. Роль такой жидкости могут выполнять вода*, водные растворы минеральных или органических веществ, наконец, органические вещества и их смеси. В массе на стадии ее подготовки обеспечивают заданное содержание временной связки. Иногда введение в порошок такой связки совмещают с перемешиванием минеральных компонентов.

Формовочные свойства любых типов керамических масс в значительной мере зависят от их строения и содержания воздуха. Во многих производствах предусматривают специальные технологические операции для улучшения строения масс и удаления воздуха.

Процессы формования должны придавать полуфабрикату (сырцу, заготовке) требуемую форму и размеры, с учетом последующих изменений объема в сушке и обжиге. Одновременно должны быть обеспечены плотность, однородность строения полуфабриката и механическая прочность, достаточная для транспортирования и последующих технологических операций.

Варианты процесса формования, используемые в керамической технологии, могут быть сведены к трем главным группам:

а) прессование из порошкообразных масс, осуществляемое, с приложением высоких удельных давлений — порядка десятков и даже сотен тысяч килоньютон/метр квадратный (сотни и тысячи килограмм/сантиметр квадратный);

*Если роль жидкости выполняет вода, то на практике ее обычно не называют временной связкой. Связкой при этом считают наиболее дисперсные компоненты массы — глины, бентониты, проявляющие необходимые пластические свойства при увлажнении водой. Однако минеральные компоненты не удаляются из массы и переходят в состав изделия. Следовательно, строго говоря, временной связкой, выполняющей чисто технологические функции и в этом случае является вода.

б) формование из пластичных масс, основными вариантами которого являются: выдавливание (протяжка), штемпельное формование и раскатка заготовок в тела вращения. Применяемые удельные давления сравнительно невысокие — не более тысяч килоньютонов/метр квадратный (десятков килограмм/сантиметр квадратный);

в) отливка из текучих суспензий, так называемых керамических шликеров. Получение достаточно прочной отливки основано либо на удалении (отсасывании) избытка жидкости из тела отливки в пористую форму, либо на изменении агрегатного состояния (затвердевании) связки. Процессы осуществляются либо без внешнего давления, либо при низких давлениях — не выше нескольких сот килоньютонов/метр квадратный (единиц килограмм/сантиметр квадратный).

В необходимых случаях все перечисленные способы формования сочетаются с последующей механической обработкой полуфабриката (резкой, обточкой, шлифованием), завершающей придание ему требуемой формы.

Сушка керамического полуфабриката должна закреплять его форму и снижать содержание связующей жидкости в такой степени, чтобы исключить ее отрицательное влияние на последующий процесс обжига изделия. Если основными компонентами связки являются органические вещества, то вместо процесса сушки осуществляют так называемое предварительное выжигание связки.

Обжиг — важнейший передел керамической технологии, превращающий полуфабрикат в готовое изделие. Во время обжига протекает ряд сложных физико-химических процессов. В результате обжига имеет место упрочнение и в большинстве случаев уплотнение изделия, связанное с уменьшением его размеров.

Уплотнение и упрочнение, объединяемые понятием «спекание», сопровождаются приобретением требуемых физических, химических и технических свойств. На степень спекания и уровень этих свойств оказывает первостепенное влияние совокупность условий обжига (температура, продолжительность, газовая среда и т. д.), называемая режимом обжига.

Обожженные изделия еще не всегда являются готовой продукцией керамического производства. Для ее выпуска могут требоваться различные дополнительные процессы, такие как механическая обработка (резка, шлифование), глазурирование, декорирование, металлизация и т. д. Однако эти процессы не являются основными общими элементами керамической технологии.

7. ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

7.1. Получение компонентов массы в измельченном состоянии

Керамическая технология предъявляет жесткие требования к зерновому составу исходных компонентов. Размер частиц во многих случаях является решающим фактором, определяющим технологические свойства сырья и формовочных масс, которые, в свою очередь, влияют на выбор технологии подготовки сырья, перемешивания компонентов и формования полуфабриката. Кроме того, зерновой состав массы оказывает непосредственное влияние на скорость диффузии влаги при сушке и определяет методы и режимы сушки изделий. И, наконец, процессы спекания керамики, движущей силой которых является свободная поверхностная энергия частиц на границе раздела фаз, также будут зависеть от гранулометрического состава исходных компонентов. Текстура обожженных изделий и их свойства будут во многом определяться исходным зерновым составом формовочных масс.

7.1.1. Характеристика зерновых составов и керамических масс

Зерновой состав — это функциональная зависимость между размером частиц и их количеством:

$$Q = f(x),$$

где x — размер частиц; Q — процентное содержание частиц данного размера. Основными характеристиками зернового состава являются:

– фракция — это совокупность частиц, размеры которых находятся в строго заданных пределах. Например, фракция 1–2 мм содержит частицы $1 \leq x_i \leq 2$ мм;

– остаток на сите (выход по плюсу) — q_x , %, — количество частиц, размеры которых превышают заданный размер;

– прохождение через сито (выход по минусу) — Q_x , %, — количество частиц, размеры которых меньше заданного размера.

Тогда

$$Q_x + q_x = 100\%,$$

где x — размер ячейки сита;

– удельная поверхность — S , см²/г, м²/г, — это суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в единице массы материала.

Между удельной поверхностью (S) и средним размером частиц (x) установлена зависимость $S = 6 / (\rho \cdot x)$, где ρ — плотность материала.

Продукты дробления, как и исходный материал, представляют собой смесь зерен разной крупности в пределах некоторого значения от минимального (d_{\min}) до максимального (d_{\max}).

В большинстве случаев размер минимальной частицы у неклассифицированного материала принимается равным нулю. Однако если используемые для расчетов математические формулы теряют определенность при нулевом значении минимального зерна, то для d_{\min} принимают значимую величину, мало отличную от нуля.

Размер максимального куска в общем случае определяется путем отсева зерновой смеси на ситах. В простейшем случае считают, что значение d_{\max} равно размеру ячейки первого сита, на котором не осталось материала.

Характеристика распределения зерен по фракциям крупности дается в форме таблиц либо в виде специальных графиков — аккумулятивных интегральных кривых зернового состава. Аккумулятивные кривые могут строиться двумя способами: «по плюсу» и «по минусу». При построении графика зернового состава «по плюсу» определяют последовательные значения массы надрешетного продукта (в процентах) при переходе от сит с крупными ячейками к ситам с более мелкими ячейками. Масса надрешетного продукта на самом мелком сите обычно приближается к 100%. При построении графика зернового состава «по минусу» определяют последовательные возрастающие массы подрешетного продукта при переходе от сит с мелкими ячейками к ситам с более крупными ячейками.

Графики зернового состава (аккумулятивные кривые) строят в прямоугольной системе координат. По оси абсцисс откладывают размеры ячеек сит от маленьких к большим в линейном или, что предпочтительнее, в логарифмическом масштабе, а по оси ординат — суммарные массы надрешетного либо подрешетного продукта (в процентах) в линейном масштабе. Графики для одного и того же продукта, построенные «по плюсу» и «по минусу», являются зеркально идентичными.

Для характеристики зернового состава строят также гистограммы количественного распределения зерен по фракциям. В этом случае по оси абсцисс в логарифмическом масштабе откладывают размеры ячеек сит, а по оси ординат в линейном масштабе в виде столбиков — относительные (или абсолютные) массы соответствующих фракций крупности.

Есть несколько важнейших показателей, характеризующих зерновой состав продукта. Один из них – средневзвешенный размер $d_{\text{св}}$ зерен. Он определяется по результатам отсева зерновой смеси на отдельные фракции крупности и рассчитывается по формуле

$$d_{\text{св}} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i y_i}{100},$$

где d_i — среднеарифметический размер узкой фракции; y_i — выход узкой фракции в %.

Еще один важный показатель – медианный размер зерна d_{50} . Он показывает теоретический размер ячейки сита, на котором смесь разделилась бы на две равные части по массе. Этот показатель определяется на аккумулятивных кривых зернового состава и соответствует размеру зерна, приходящегося на точку пересечения аккумулятивной кривой с ординатой 50%.

Об эффективности измельчения судят по величине степени измельчения n :

$$n = D_{\text{ср}} / d_{\text{ср}},$$

где $D_{\text{ср}}$ — средний размер куска до измельчения; $d_{\text{ср}}$ — средний размер куска размола после измельчения.

Средний размер отдельно взятого куска определяется как

$$d_{\text{ср}} = \frac{a + b + c}{3},$$

где a, b, c — геометрический размер куска, м, или

$$d_{\text{ср}} = \sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}.$$

Также можно определить $d_{\text{ср}}$ исходя из максимального размера d_1 и минимального d_2 :

$$d_{\text{ср}} = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

При фракционности материала $d_{\text{ср}}$ можно рассчитать по формуле

$$d_{\text{ср}} = \frac{c_1 d_{\text{ср}1} + c_2 d_{\text{ср}2} + \dots + c_n d_{\text{ср}n}}{c_1 + c_2 + \dots + c_n},$$

где $d_{\text{cp}1}$, $d_{\text{cp}2}$, $d_{\text{cp}n}$ — средний размер отдельной фракции; c_1 , c_2 , c_n — процентное содержание каждой фракции в продукте.

Форму зерен породы принято оценивать по соотношению размеров в трех взаимно перпендикулярных направлениях: максимальный размер — длина, минимальный — толщина и средний размер — ширина. Зерна, у которых отношение длины к ширине или толщине меньше трех, считаются имеющими правильную или кубовидную форму. Зерна, толщина которых менее длины в 3 и более раз, относят к пластинчатым (лещадным). Зерна, ширина которых менее длины в 3 и более раз, считаются имеющими игловатую форму. Зерна лещадные и игловатые вкуче принято называть имеющими неправильную форму.

Зерновой состав минеральных компонентов выбирают с учетом его влияния на свойства изделий, а также на поведение материала в процессах формования, сушки и обжига.

Применяемые разнообразные составы («порошки») по степени измельчения могут быть разбиты на две большие группы — грубозернистые и тонкозернистые. К грубозернистым относятся составы со значительным или даже преобладающим содержанием фракций размером 0,5–1 мм и выше. В тонкозернистых составах все частицы или подавляющая их часть имеют размеры мельче 0,05–0,10 мм. Составы промежуточных размеров (например, с высоким содержанием зерен от 0,1 до 0,5 мм, но практически не имеющие более крупных фракций) в керамической технологии почти не используются.

Среди тонкозернистых масс следует выделить еще группу «высокодисперсных», в которых практически весь материал измельчен до размеров порядка микронов и долей микрона.

Области применения каждой из названных групп масс, их технологическое назначение и способы измельчения существенно различаются.

Грубозернистые массы используются в производстве почти всех огнеупорных изделий и при изготовлении так называемой грубой строительной керамики. Отличительной особенностью масс из грубозернистых порошков является их неспособность интенсивно уплотняться в обжиге. Содержащиеся в материале крупные зерна составляют как бы неизменяемый скелет или «наполнитель», мало вовлекаемый в физико-химические процессы. Изделия, получаемые из таких масс, испытывают в обжиге сравнительно небольшие объемные изменения. Их линейная огневая усадка обычно не превышает 3–5%; общая пористость обожженных изделий остается обычно на уровне не ниже 10–15%, причем в изделиях преобладают открытые поры.

Назначением грубозернистых порошков, если их добавляют в качестве непластичного компонента в массы на основе глин и каолинов, является прежде всего так называемое «отощение» последних, т. е. снижение излишней пластичности, облегчение процессов сушки полуфабриката, уменьшение объемных изменений в обжиге и связанных с этим внутренних напряжений и деформаций. В других случаях — главным образом в производстве многих огнеупоров — грубозернистые порошки используются без глинистых составляющих и сами формируют тело изделия.

Тонкозернистые массы применяются в производстве бытового и электротехнического фарфора, некоторых отделочных строительных материалов и, наконец, при изготовлении практически всех видов технической керамики. Эти производства принято называть тонкокерамическими. Тонкий зерновой состав порошков облегчает процессы химического взаимодействия компонентов и уплотнения в обжиге. Тонкокерамические массы отличаются большими объемными изменениями в обжиге (чаще всего линейная усадка 10–20%), и в большинстве случаев изделия относятся к типу «спеченных» (общая пористость не более 5–10%; открытая — от 0 до 1–2%). Из тонкозернистых масс также изготавливают некоторые виды керамики (например, фаянс, майолика) с относительно высокой пористостью, но однородным мелкопористым строением.

Наиболее тонкозернистые, или «высокодисперсные», материалы чаще всего используются в производстве технической керамики, когда нужно достигнуть высокой степени уплотнения в обжиге, а требования к составу материала исключают введение других компонентов, значительно облегчающих его спекание.

7.1.2. Принципы подбора зернового состава масс

В зависимости от типа зернистости измельченного материала и его технологического назначения меняются характер требований к зерновому составу и применяемые критерии его оценки. Для грубозернистых и тонкозернистых порошков, имеющих разные физико-технические свойства и поведение при спекании, зерновой состав задается не одинаково.

Для грубозернистых порошков обычно задают допустимые пределы в содержании отдельных фракций, которое характеризуется при помощи деления на нескольких контрольных ситах с размерами ячеек от нескольких миллиметров до 0,5 или 0,1 мм. Соотношение

тончайших частиц за пределами последнего контрольного сита обычно не нормируется.

На основе подобного широкого диапазона фракций зерновые составы подбирают с учетом влияния размеров зерна на технологический процесс производства и текстуру обожженных изделий, а также возможностей помольного оборудования. При этом во многих случаях необходимо принимать во внимание и влияние соотношения размеров зерен на плотность упаковки порошковых систем. Следует отметить, что последний вопрос широко разрабатывался теоретически и экспериментально, так как он имеет большое значение для различных отраслей техники.

Его рассмотрение удобно начать с идеализированного, представления о шарообразной форме частиц. Для шаров одного размера выполнены геометрические расчеты при пяти различных вариантах упорядоченной укладки (рис. 17 и табл. 32).

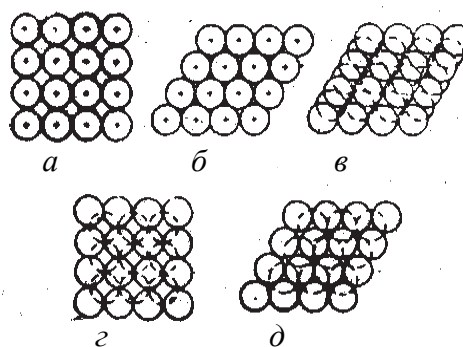


Рис. 17. Различные типы упаковки шарообразных частиц:
a — кубическая; *б* — простая шахматная; *в* — двойная шахматная;
г — пирамидальная;
д — тетрагональная

Таблица 32

Объем пустот при различных системах укладки шарообразных частиц

Укладка	Число точек соприкосновения шара с соседними	Содержание пустот, %
Кубическая	6	47,64
Шахматная:		
простая	8	39,55
двойная	10	30,2
Пирамидальная		
Тетрагональная	12	25,95

Экспериментально установлено, что при укладке шаров одного размера с помощью вибрации образуется упаковка, в которой преобладают шары, имеющие 7–8 контактов с соседними. В соответствии с этим независимо от размера однородных тел шарообразной формы (дроби, гороха и т. д.) опыт удовлетворительно подтверждает расчеты, т. е. пустотность составляет 37–42%.

Многими опытами доказано также, что плотность укладки систем, близких к монофракционным и состоящих преимущественно из изо-

метрических зерен неправильной формы (например, высеянных узких фракций шамота), практически почти не отличается от укладки шаров. В полифракционных системах возможно значительное повышение плотности упаковки частиц.

Различают два основных принципа подбора упаковок, эффективно снижающих пустотность:

а) использование непрерывного зернового состава порошка, при этом заполнение объема системы происходит зернами всех размеров — от некоторой верхней границы до минимальных («близких к нулю»);

б) использование прерывистых зерновых составов, т. е. таких, при которых между зернами заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют. При этом зерна самой крупной фракции образуют скелет, пустоты которого заполняются следующей фракцией. Новые пустоты могут заполняться третьей фракцией и т. д.

Различными исследователями предложен ряд довольно сходных кривых и расчетных формул для определения оптимального соотношения фракций при непрерывной укладке. Одна из удобных формул, рекомендованная Андриасеном, имеет вид

$$Q = \left(\frac{X_i}{X_{\max}} \right)^n \cdot 100\%$$

где Q — содержание фракций с размером зерна меньше X_i (выход по минусу), %; X_{\max} — максимальный размер зерна; n — показатель степени, определяемый экспериментально для данного типа порошка и условий упаковки (он зависит от формы зерен, характера их поверхности и лежит обычно в пределах от 0,33 до 0,50).

Характер интегральных кривых распределения для составов, по Андриасену, приведен на рис. 18.

Точное соблюдение зернового состава по указанной формуле с оптимально подобранным значением X_i позволяет получить упаковки с пористостью не выше 20%. Вместе с тем на практике крайне трудно отрегулировать процессы помола для точного выполнения заданного соотношения фракций и не менее сложно синтезировать эффективный непрерывный состав из многих фракций.

В производственных условиях на различных помольных машинах получают порошки, непрерывный зерновой состав которых (без рассева на фракции и синтеза) дает упаковки с пористостью 25–30%. Во многих случаях этого вполне достаточно.

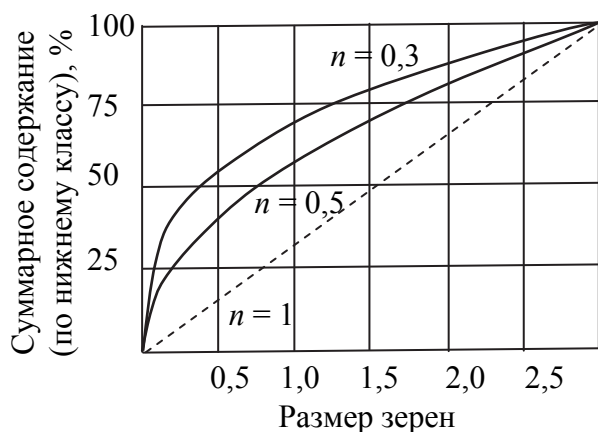


Рис. 18. Интегральные кривые непрерывного зернового состава при различных показателях n (по Андриасену)

Однако при необходимости подбора зерновых составов для формования полуфабриката высокой плотности более эффективными являются прерывистые зерновые составы. Основные принципы подбора состава для упаковок зерен с максимальной плотностью следующие:

1) размер зерен каждой следующей фракции должен быть значительно меньше, чем размер пустот, образуемых предыдущей фракцией. Для системы из двух фракций эффект повышения плотности упаковки (по сравнению с одной фракцией) растет с увеличением соотношения их размеров. До соотношения 3–5 эффект относительно невелик. При соотношении 8–10 он становится значительным и дальше продолжает все медленнее (асимптотически) возрастать;

2) определенное количественное соотношение двух фракций дает наибольший эффект уплотнения. Положение этого оптимума соответствует относительному объему пустот, образуемых более крупной фракцией. Теоретические расчеты показывают, а эксперименты подтверждают, что при достаточном разрыве в размерах зерна соотношение должно быть примерно 7 : 3 (70% крупной и 30% мелкой фракции). Если количество мелкой фракции больше оптимального, то «скелет» крупной фракции раздвигается. Если ее количество меньше оптимального, то пустоты «скелета» остаются незаполненными. В обоих случаях максимальное уплотнение не достигается;

3) аналогичные расчеты и эксперименты выполнены и для систем, состоящих из трех и более фракций. Оптимальный состав трехфракционных систем (с большим разрывом в размерах) примерно соответствует 60–65% крупной фракции, 25–30% средней и около 10% мелкой.

Практически, с учетом неизбежности отклонений от «идеального» распределения зерен в объеме системы, а также более вредного влияния незаполненных пустот (по сравнению с раздвинутым скелетом), составы для получения оптимальных упаковок могут несколько отличаться от названных в сторону увеличения количества мелких зерен. Скорректированные соотношения отвечают примерно 65 : 35 для

двухфракционных систем и 55 : 30 : 15 — для трехфракционных. Достигнутые минимальные значения пористости при вибрационной укладке двухфракционных систем составляют 15–16%, а для трехфракционных — 9–10%.

Использование четырехфракционных прерывных систем практически нецелесообразно, так как по мере увеличения числа фракций становится все труднее обеспечить требуемые разрывы между размерами зерен. В результате — получение порошков резко усложняется, а ожидаемый эффект практически не увеличивается. По этой же причине в большинстве случаев невозможно использовать даже трехфракционные системы с двумя разрывами.

Чаще всего для получения высокоплотных огнеупоров из непластичных компонентов ограничиваются составами на основе двух фракций, приготовляемых отдельно. Размеры крупной фракции принимают порядка 1 мм и более (например, 0,5–2 мм или 1–3 мм) и мелкой — в основном меньше 0,1 мм. Зерна промежуточных размеров в подобные массы специально не вводят, но невозможность идеально-го отсева в производственных условиях ведет к тому, что их содержание в массе достигает 10–20%.

Для создания эффективной трехфракционной системы при размерах крупной фракции порядка 1–3 мм пришлось бы получать среднюю фракцию 0,15–0,35 мм (из которой отсепарированы более тонкие частицы) и отдельно готовить тонкую фракцию с зерном не более 0,02–0,04 мм. Осуществить подобную задачу путем помолов и рассевов в промышленных условиях обычно нельзя. Если, однако, в массу вводят такие компоненты, как глины и каолины, то при должной подготовке их частицы могут настолько диспергироваться, что практически выполняют роль третьей фракции системы.

Принцип подбора зернового состава по плотности упаковки, играющий существенную роль в определенных областях керамической технологии, отнюдь не является универсальным. Даже в производстве высокоплотных изделий из крупнозернистых масс приходится несколько отступать от этого принципа, учитывая заметное облегчение формуемости и, особенно, улучшение спекаемости с ростом содержания тонких фракций.

Для тонкозернистых масс весьма затруднительно получать зерновые составы порошков с высокой плотностью упаковки. Для этого потребовалось бы тщательное фракционирование и регулирование соотношения частиц с размерами от десятков и до долей микрона. Такой технологической задачи, как правило, и не ставят: пористость полу-

фабриката из подобных масс чаще всего находится в пределах 25–45%, а плотность изделий достигается при обжиге.

В число задаваемых и контролируемых параметров тонкозернистых и высокодисперсных порошков обычно не включают полный зерновой состав, т. е. соотношение всей гаммы присутствующих фракций. Чаще всего пользуются какой-либо одной (реже — двумя) характеристикой, позволяющей оценить общую степень измельчения материала.

1. Остаток на тонком контрольном сите (с размером ячеек в пределах 0,05–0,10 мм) при мокром ситовом анализе, выраженный в процентах. Способ прост и широко распространен (особенно в производстве изделий типа фарфора и фаянса), но остаток на контрольном сите непосредственно не характеризует распределения в наиболее важной и преобладающей области более тонких частиц. Вместе с тем при каждом способе помола наблюдается определенная связь между величиной этого остатка и зерновым составом в области тончайших фракций, не поддающихся ситовому анализу.

2. Величина удельной поверхности, обычно выражаемая в сантиметрах квадратных на грамм. Для ее определения распространен способ, основанный на зависимости гидравлического сопротивления порошка при прохождении воздуха от размеров частиц. Этим способом можно сравнительно характеризовать и порошки, практически не содержащие остатка на наиболее тонких контрольных ситах (0053, 0063 мм). Он дает более или менее удовлетворительные результаты примерно в пределах наблюдаемых значений удельной поверхности от 2 до 10 тыс. см²/г. Между удельной поверхностью S (в указанных единицах) и средним диаметром частиц $d_{\text{ср}}$ в случае их шарообразной формы легко выводится зависимость

$$d_{\text{ср}} = \frac{60\,000}{\rho_{\text{ист}} \cdot S} \text{ мкм,}$$

где $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность материала, г/см³.

Для частиц неправильной формы и с более развитой поверхностью данному значению S соответствует несколько больший размер частиц. Следовательно, для большинства керамических масс (при $\rho_{\text{ист}} = 2,5\text{--}4$) этим способом можно пользоваться при среднем размере частиц примерно от 15–20 до 2–3 мк.

Для еще более тонких (высокодисперсных) порошков приходится пользоваться иными методами и характеристиками. Важнейшие из них — определение удельной поверхности по методу Дерягина (по

воздухопроницаемости при высоком вакууме) или адсорбционные методы (главным образом так называемый абсолютный — по низкотемпературной адсорбции азота), различные виды седиментометрического анализа, основанного на законе Стокса, методы микроскопии.

Задаваемую тонину помола мелкозернистых и высокодисперсных порошков целесообразно ограничивать не только «сверху», но, как правило, и «снизу». Повышение тонкости помола, облегчающее процессы химического взаимодействия компонентов массы, спекания керамики и обычно улучшающее ряд свойств изделий (механических, электрических), может за известными пределами вызывать и отрицательные последствия. Они заключаются в следующем:

а) при чрезмерном увеличении тонкости помола размеры частиц становятся, как правило, более однородными; вместе с приближением к монофракционному характеру материала несколько снижается плотность его упаковки. Хотя фактор упаковки не является главным в тонкокерамических массах, однако излишнее понижение плотности полуфабриката и, соответственно, повышение его усадки при спекании нежелательно;

б) повышение удельной поверхности порошка требует увеличения содержания технологической связки и затрудняет ее равномерное распределение в виде пленок вокруг каждой минеральной частицы. Соответственно усложняются процессы подготовки массы и удаления связующей жидкости.

7.1.3. Процессы измельчения материалов. Энергетика, кинетика и интенсификация помола

В производстве керамических изделий преимущественно используется природное сырье, которое различается по прочности, твердости и представляет собой, как правило, крупные куски, которые должны быть измельчены до частиц необходимых размеров.

Измельчением называется процесс последовательного уменьшения размера куска материала от исходного до требуемой величины. Способы измельчения материалов указаны на рис. 19.

Процесс измельчения в зависимости от крупности частиц готового продукта подразделяется на дробление и помол.

Дробление, в свою очередь, делится на крупное — с размерами частиц готового продукта до 200 мм, среднее — от 12 до 60 мм и мелкое — от 3 до 15 мм. Помол в зависимости от размера готовых частиц подразделяется на грубый (размеры частиц 0,1–0,3 мм), тонкий (размеры частиц менее 0,1 мм) и сверхтонкий (размеры частиц менее 0,01 мм).

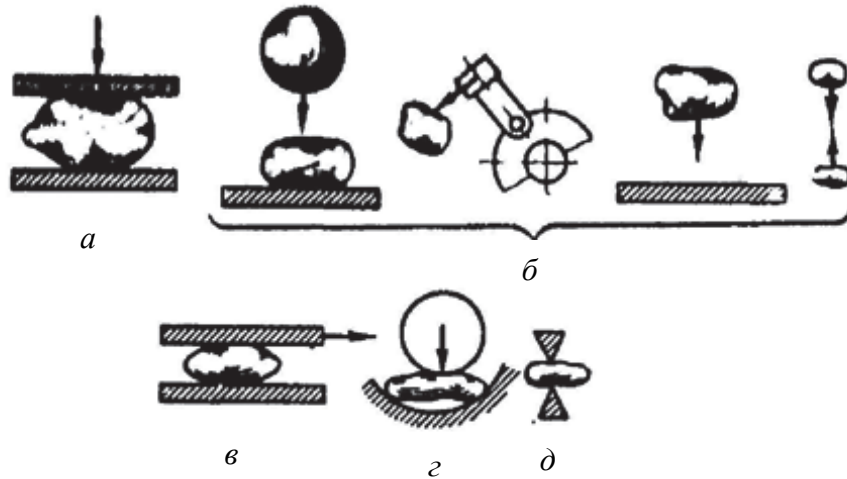


Рис. 19. Способы измельчения материалов:
a — раздавливанием; *б* — ударом; *в* — истиранием, *г* — изгибом;
д — раскалыванием

Главным показателем, характеризующим работу как отдельной дробильной машины, так и в целом дробильной установки, является степень измельчения.

При измельчении материалов в различных конструкциях машин применяются следующие способы:

- раздавливание;
- удар;
- истирание;
- изгиб;
- раскалывание.

Раздавливание — процесс измельчения, при котором разрушение куска горной породы происходит под воздействием раздавливающих усилий, направленных навстречу друг другу. При этом в куске материала создается усилие, превышающее силы межмолекулярного сцепления. Наиболее полно такой принцип измельчения используется в щековых дробилках.

При ударном измельчении на кусок материала воздействует вращающийся молоток или било, создавая в куске материала импульсное напряжение, в результате чего происходит разрушение куска. По такому принципу работают роторные и молотковые дробилки, наиболее эффективно в них измельчаются хрупкие материалы типа мрамора.

Измельчение истиранием применяют для получения частиц готового продукта менее 1 мм. Наиболее характерными машинами, в которых используется принцип измельчения истиранием, являются шаровые барабанные мельницы.

Измельчение методом изгиба кусков материала осуществляется в машинах, имеющих изогнутую форму рабочих органов, например в конусных дробилках.

Раскалыванием измельчают крупные куски материала между острыми гранями рабочих органов машины. Так работают валковые дробилки с зубчатыми валками и щековые дробилки с рифлеными плитами.

Дробильно-помольные машины чрезвычайно разнообразны и могут быть классифицированы по следующим признакам.

По технологическому назначению: машины первичного измельчения, в которые материал поступает непосредственно из склада или карьера; машины вторичного измельчения, в которые поступает материал, уже прошедший первичное измельчение.

По величине частиц конечного продукта: дробилки — машины, измельчающие материал до величины частиц более 0,5 мм; мельницы — машины, измельчающие материал до величины частиц менее 0,5 мм.

Материал измельчается мокрым (с добавлением воды) и сухим способами, в замкнутом и открытом цикле. При замкнутом цикле измельченный материал направляется в сортировочные устройства, откуда куски или частицы недостаточной тонкости возвращаются для повторного измельчения, а материал с необходимой величиной частиц используется по назначению. При открытом цикле измельченный материал направляется в машины или аппараты для дальнейшей переработки или используется как готовый продукт.

Процессы измельчения материала чрезвычайно энергоемки, особенно процессы тонкого помола, когда значительно увеличивается удельная поверхность дисперсной системы. Энергия, затрачиваемая на измельчение, может быть определена исходя из выражения

$$A = K_p \cdot \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{d} \right),$$

где K_p — коэффициент размолоспособности; D — начальный размер зерна; d — размер частиц после измельчения.

Коэффициент размолоспособности — это отношение энергии, затраченной на измельчение единицы массы материала, к энергии измельчения эталонного материала при условии одинаковой степени измельчения и начального размера зерна

$$K_p = \frac{A_{\text{мат}}}{A_{\text{эт}}}.$$

Коэффициент размолоспособности зависит от механической прочности, твердости, модуля упругости и хрупкости материала.

При выборе технологической схемы измельчения для подготовки компонентов и керамической массы необходимо учитывать природу измельчаемого материала, коэффициент его размолоспособности, требуемую степень измельчения, а также наиболее рациональное использование дробильного и помольного оборудования.

Для получения в молотом виде глинистых материалов в производстве огнеупоров, кислотоупоров и ряда строительных материалов применяют типовую схему. Она включает предварительное дробление на зубчатых дробильных валках или глинорезках, сушку в сушильных барабанах и последующий помол на дезинтеграторах.

Зубчатые валковые дробилки и глинорезки пригодны для работы с довольно мягким влажным материалом и в отличие от других типов дробилок не «замазываются». Выбор дезинтегратора в качестве основной помольной машины определяется не только высокой производительностью и экономичностью, но и тем, что весь процесс его работы, основанный на многократном разбивающем действии «пальцев», сравнительно мало изменяется при колебаниях во влажности подсушиваемой глины. Обычно дезинтеграторы могут работать с глиной, влажность которой достигает 12–13%, хотя при влажности не выше 8–10% помол протекает эффективнее. Дезинтеграторы позволяют получать измельченную глину, содержащую до 80% фракции меньше 0,5 мм при предельном размере зерна 2–3 мм, что, как правило, удовлетворяет требованиям технологии производства.

Предварительное грубое дробление твердых («непластичных») кусковых материалов в керамических производствах осуществляют чаще всего на щековых или конусных дробилках. Дробление ведут в одну, две или более ступеней, что зависит в основном от размеров исходных кусков. В результате получают дробленый материал с предельным размером кусков от 10–15 до 25–30 мм.

Способы окончательного измельчения непластичных материалов в керамической технологии сильно различаются, что зависит, прежде всего, от разнообразия требований к их зерновому составу.

Важнейшим типом помольной машины, нашедшим очень широкое применение в огнеупорной и керамической промышленности для получения грубозернистых порошков, является непрерывно действующая шаровая мельница с самоотсевом. Ее основное преимущество при помолу материалов типа шамота заключается в том, что она поз-

воляет непосредственно (т. е. в одну стадию) получать пригодные для использования порошки.

При измельчении в шаровых мельницах подбирают количество и вес мелющих тел, размер сит мельницы и регулируют режим ее загрузки. В некоторых случаях эти регулирующие факторы сочетают со схемой помола по замкнутому циклу. Все это позволяет получать порошки с требуемым максимальным размером зерна (примерно в пределах от 1 до 4–5 мм) и одновременно регулировать содержание тонких фракций или «муки» (<0,5 мм). Последнее удается варьировать примерно в пределах от 40–45 до 60–70%.

Однако в тех случаях, когда требуется измельчать материалы высокой твердости (кристаллические кварциты, высокоглиноземистый шамот и др.) и, в особенности, если нужно получать ступенчатые (прерывные) зерновые составы, предпочитают иные типы машин и более сложные схемы помола. В качестве машин для получения крупной составляющей порошка обычно используют тяжелые помольные бегуны непрерывного действия (с самоотсевом), валковые мельницы, а также в некоторых случаях дробилки конусные для мелкого дробления или молотковые.

Общие особенности этих машин при всем их конструктивном разнообразии заключаются в том, что материал удаляется из них после однократного или, во всяком случае, кратковременного воздействия измельчающих рабочих органов. Поэтому, в отличие от шаровых мельниц, обычно получается весьма ограниченное количество фракций с размерами зерна меньше 0,5–0,8 мм, а значительная часть зерен по своим размерам превышает требуемую крупную фракцию порошка. В связи с этим целесообразно полученные при таком грубом помоле порошки разделять на три фракции (включая отсев и две полезные фракции) с использованием для отсева, например, двухситовых виброгрохотов*. Применяя частично замкнутый цикл (т. е. возврат отхода на вторичный домол в той же машине) и комбинируя машины грубого помола данных типов с непрерывно действующими машинами для тонкого помола, получают необходимые зерновые составы ступенчатого характера (рис. 20), отличающиеся низким содержанием промежуточных или «средних» фракций (с размерами частиц между 0,1 и 0,5–0,8 мм).

*Так как виброгрохоты недостаточно эффективны при разделении относительно мелких фракций (в области от 0,8 мм и тоньше), то их иногда используют лишь для отсева наиболее крупных фракций (отказа), а отделение тонких фракций от средних осуществляется при помощи воздушного сепаратора.

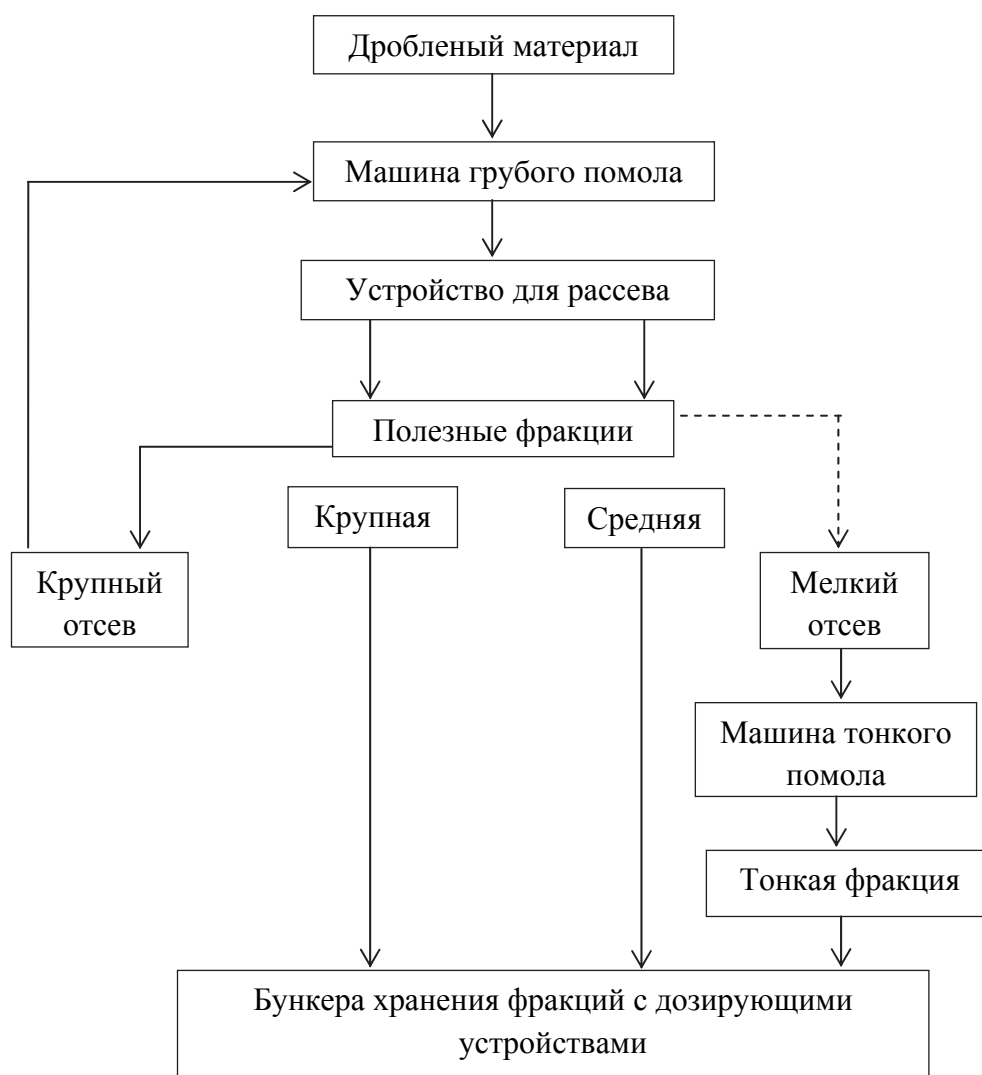


Рис. 20. Примерная технологическая схема получения порошка ступенчатого зернового состава

Для гибкого управления процессом помола часто предусматривают возможность направления части отсева на тонкий помол и введения части высеянной мелкой фракции непосредственно в массу (без домалывания на машине тонкого помола). На приведенной схеме эти дополнительные возможности показаны пунктирными линиями. Применение такой схемы при рационально подобранных режимах эксплуатации помольных машин обеспечивает полное использование всего измельченного материала, т. е. позволяет работать без систематического накопления ненужного избытка той или иной фракции.

В качестве машин для тонкого измельчения в подобных схемах используют обычно трубомельницы, которые по своим техническим характеристикам и регулировочным возможностям вполне

отвечают предъявляемым требованиям. Чаще всего в получаемой пылевидной фракции устанавливают заданную величину остатка на сите 0063 или 0088 мм. Следует также отметить, что нередко тонкий помол в трубомельницах одновременно используют для эффективного смешивания двух (или более) совместно измельчаемых компонентов.

Для получения тонкозернистых и высокодисперсных порошков применяют, как правило, помольные машины периодического действия, шаровые и в ряде случаев вибрационные мельницы. Хотя по своей производительности и экономичности эти типы машин явно уступают непрерывно действующим трубомельницам, однако их использование обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, необходимые высокие степени измельчения легче могут быть достигнуты именно на периодически действующих мельницах путем соответствующего регулирования длительности помола. Во-вторых, относительно малые масштабы (в весовом выражении) производств в тонкой и, особенно, в технической керамике не требуют применения высокопроизводительных мельниц, рассчитанных на ежесуточный выпуск многих десятков и даже сотен тонн порошка. Кроме того, в случае помола материалов для тонкой керамики в современных трубных мельницах трудно избежать попадания металлического железа в массу (истирание металлических шаров, бандажей, решетчатых перегородок).

Явление загрязнения порошков материалом мелющих тел в процессе помола играет большую роль при выборе условий тонкого измельчения в керамической технологии. В этом случае в отличие от приготовления крупнозернистых порошков величина помола мелющих тел значительно больше, требования к чистоте материала (по содержанию железистых включений) обычно значительно строже, а эффективность процессов магнитной очистки сильно снижается при очень малых размерах частиц.

До последнего времени отечественная промышленность практически не применяла каких-либо непрерывно действующих помольных машин в тонкокерамической технологии, и лишь в настоящее время начинают переходить к использованию струйных мельниц для измельчения непластичных компонентов в производстве некоторых видов строительной керамики. Этот способ представляется перспективным, так как измельчение, происходящее при соударении двух струй измельчаемого материала, не связано с воздействием на него мелющих тел и с соответствующим загрязнением.

Вибрационные мельницы имеют существенные преимущества перед шаровыми периодического действия. Процесс измельчения в них протекает гораздо быстрее, а время для получения порошка одинаковой тонины помола сокращается в 10–20 раз и более. Намного уменьшается и расход электроэнергии. Однако в настоящее время промышленность не располагает вибромельницами, размеры (емкость) и, в особенности, конструкции которых вполне удовлетворяли бы потребностям массовых производств.

Если при помоле в шаровых мельницах задача сохранения чистоты материала полностью решается путем использования для барабана керамической футеровки и керамических мелющих тел соответствующего состава, то промышленные вибромельницы пока выполняются целиком из металла (включая мелющие тела). Вибропомол с использованием керамических мелющих тел еще мало изучен.

В силу перечисленных причин вибропомол пока не применяют в производствах фарфора, фаянса и некоторых других видов керамики.

Однако вибромельницы с успехом приходят на смену шаровым в тех производствах, где некоторый намол металлического железа технически допустим (ферромагнитная керамика, ряд конденсаторных масс и др.), а также в тех, где после помола материал отмывают кислотой или подвергают многократной магнитной сепарации (высокоогнеупорная оксидная керамика).

При выборе условий помола необходимо иметь в виду следующее. Измельчение до высокой степени дисперсности в шаровых мельницах протекает значительно эффективнее при мокром помоле, чем при сухом. Присутствие воды облегчает разрушение твердых частиц, так как вода, проникающая в поверхностные микротрещины, оказывает расклинивающее действие и препятствует смыканию трещин в период между ударами мелющих тел. Кроме того, в водной суспензии исключается слипание (агрегирование, комкование) высокодисперсных частиц, которое при сухом помоле постепенно нарастает и чаще всего лимитирует предельную тонины продукта измельчения.

При измельчении в вибрационных мельницах, напротив, сухой помол более эффективен. В этом случае при ином характере процесса и высокой частоте ударов устраняется явление комкования сухих частиц и снижается роль воды как фактора, препятствующего смыканию микротрещин.

Таким образом, высоких значений дисперсности материалов достигают не только при мокром помоле в шаровых мельницах, но и при сухом — в вибромельницах.

Мелющие тела намного больше изнашиваются при мокром помоле, так как вода снижает их твердость и корродирует поверхность. При продолжительном (десятки часов) мокром помоле в шаровых мельницах с металлическими телами содержание намолотого железа в измельченном материале может достигать нескольких процентов. Минимальные намолы — порядка сотых или одной-двух десятых процента — получаются при сухом помоле в вибромельницах.

При всех различиях в конструкциях, характеристиках и режимах работы мельницы периодического действия имеют ряд общих особенностей кинетики процесса измельчения. Ее можно выразить как зависимость удельной поверхности материала от времени измельчения либо как зависимость содержания определенного верхнего класса частиц (например, >100 мк или >5 мк) от того же фактора. При обоих способах выражения кинетики обнаруживается, что процесс измельчения последовательно замедляется, т. е. носит явно затухающий характер (рис. 21).

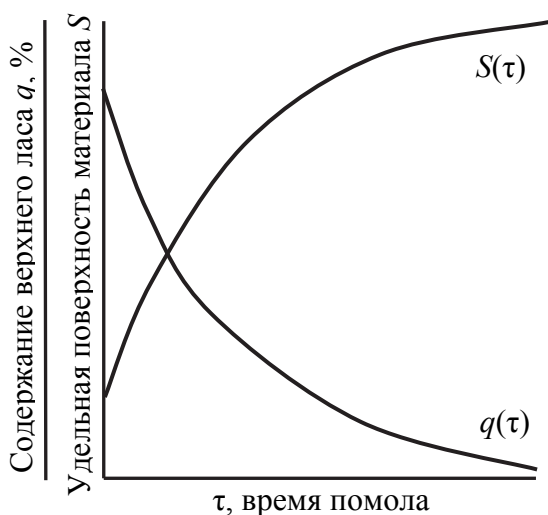


Рис. 21. Кинетические характеристики процесса измельчения в мельнице периодического действия

Затухание процесса во времени определяется рядом причин: уменьшением доли ударов, приходящихся на крупные частицы материала; повышенной склонностью тонких частиц к агрегации; известным масштабным фактором механических свойств твердых тел, в силу которого с уменьшением частиц растет их прочность.

Для количественного выражения кинетики процесса тонкого измельчения различными авторами предложен целый ряд полуэмпирических уравнений. Одно из удобных уравнений (В. В. Товарова), показывающее закон убывания верхнего класса, имеет вид

$$q_{\tau} = q_0 \cdot e^{-k \cdot \tau \cdot m},$$

где q_{τ} — содержание крупного класса (выход по плюсу) через время τ ; q_0 — то же, до начала измельчения; k — коэффициент, характеризующий относительную скорость измельчения; m — параметр, показывающий изменение этой скорости во времени.

Другое уравнение (Л. П. Карпиловского) характеризует кинетику изменения удельной поверхности:

$$S_{\tau} = S_0 + \frac{b \cdot \tau}{c \cdot \tau + 1},$$

где S_{τ} — удельная поверхность через время τ ; S_0 — то же, до начала помола; b и c — коэффициенты, характеризующие процесс.

Физический смысл коэффициента b — скорость прироста удельной поверхности в момент начала помола, а коэффициент c определяет замедление ее прироста во времени.

Приведенные уравнения с эмпирически определяемыми коэффициентами дают удовлетворительное совпадение с практическими и могут быть использованы для примерных расчетов процессов измельчения в периодических мельницах. Вместе с тем скорость измельчения и, следовательно, значения коэффициентов находятся в сложной зависимости от целого комплекса факторов, в том числе от степени заполнения барабана материалом; соотношения по массе и объему мелющих тел к измельчаемому материалу и воде, размеров, формы и плотности мелющих тел, скорости вращения мельницы и т. д. Подбор их рационального сочетания дает большие возможности интенсификации помола, которые в нашей промышленности до сих пор полностью не реализованы.

Другой возможный способ существенной интенсификации тонкого помола носит физико-химический характер. Интенсификации можно достигнуть при введении в материал небольших добавок поверхностно-активных веществ, которые играют роль понизителей твердости, а также способны снижать вязкость суспензий измельчаемого материала. Оптимальные концентрации таких добавок обычно соответствуют нескольким десятым процента по отношению к массе порошка. В качестве эффективных добавок находят практическое применение сульфитно-спиртовая барда (при мокром помоле), олеиновая кислота и другие жирные кислоты, а также некоторые кремнийорганические соединения (при сухом помоле).

7.2. Смешивание компонентов и подготовка керамических масс

В керамической технологии в соответствии с конфигурацией, размерами изделий и наиболее рациональными методами формования их (прессование, пластическое формование, литье) применяют массы трех основных видов: порошкообразные, пластичные и жидкотекучие.

Среди способов составления и подготовки керамических масс в зависимости от характера зернового состава материалов можно выделить подготовку двух главных групп: грубозернистых (порошков, пластических) и мелкозернистых (порошков, пластических и жидкотекучих) масс.

7.2.1. Приготовление грубозернистых масс

Грубозернистые массы составляют в основном из компонентов, полученных сухим помолом. Их готовят в различных смесительных машинах, где перемешивание минеральных составляющих обычно сочетается с увлажнением массы.

Основные типы применяемых машин: непрерывно действующие смесители с винтовыми лопастями — одновальные или чаще двухвальные; смесители периодического действия типа смесительных бегунов (с относительно тяжелыми катками) или центробежных бегунов, а также типа так называемых бегунковых мешалок с более легкими и быстроходными перемешивающими устройствами. Иногда используют и иные виды периодических смесителей, например корытообразные мешалки с Z-образными или другими лопастями, насаженными на горизонтальный вал.

Удовлетворительная однородность распределения грубозернистых минеральных компонентов может быть достигнута во всех смесителях указанных типов. Для этого следует, как правило, разбивать процесс на этапы (например, сначала перемешивание сухое, а затем при увлажнении) с подбором необходимой продолжительности каждого этапа. В любой машине периодического действия длительность всего цикла и каждого этапа перемешивания легко можно регулировать. В непрерывных лопастных смесителях продлить цикл позволяют соответствующие конструктивные решения (удлинение мешалки, уменьшение угла наклона винтовых лопастей), а также последовательная установка двух или более смесителей. Однако перечисленные типы смесителей далеко не равноценны с точки зрения строения и свойств получаемой массы.

При выборе типа смесителя исходят в основном из следующих положений.

При подготовке пластичных масс на глиняной основе целесообразно использовать непрерывно действующие лопастные смесители (рис. 22). Достаточная степень увлажнения подобных масс (обычная влажность их 17–20%) приводит к размоканию зерен связующей глины. Образование глинистых прослоек на поверхности зерен отошующих материалов и необходимое сцепление между ними достигаются без воздействия значительных внешних усилий.

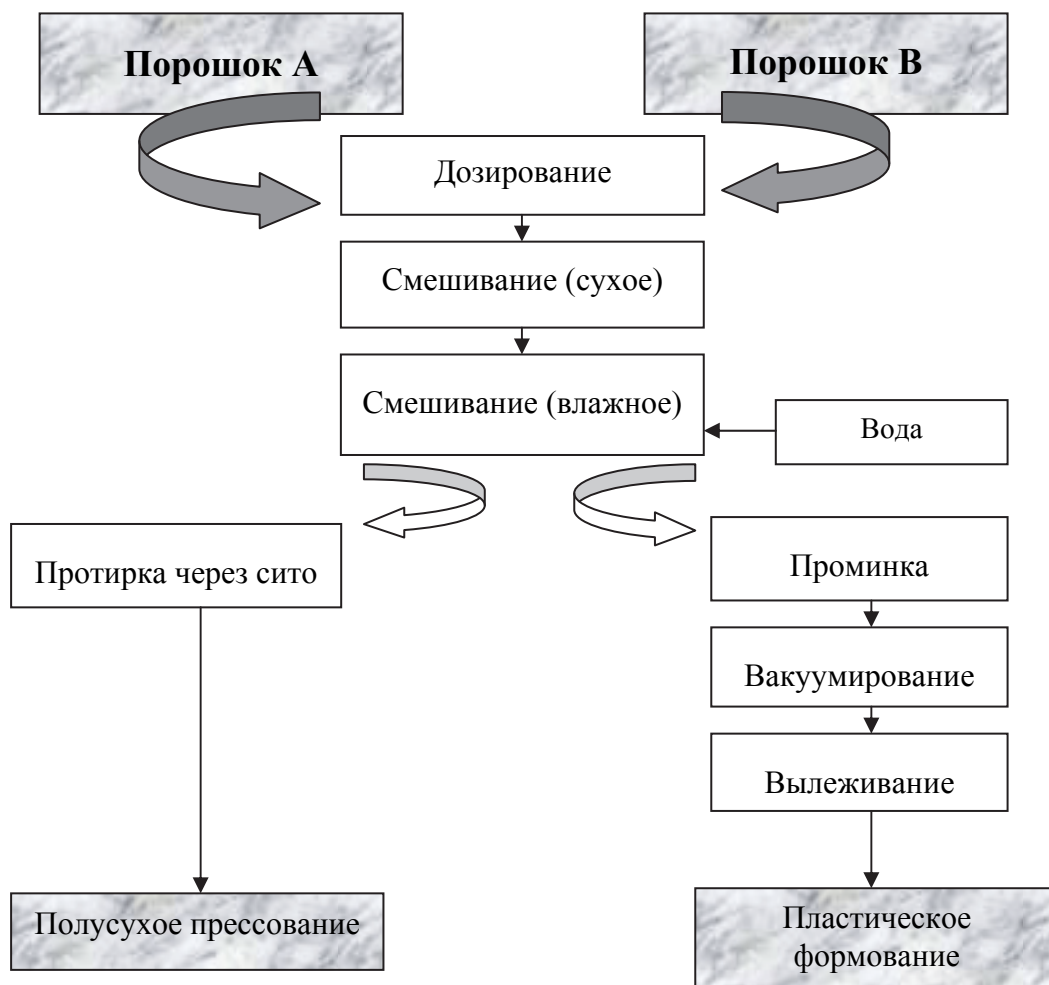


Рис. 22. Типичные схемы подготовки грубозернистых пластичных и порошкообразных масс

Однако строение массы после переработки в таких мешалках остается рыхлым — в массах содержится много воздуха.

Последующее уплотнение, осуществляемое при переработке в формовочных машинах, не может быть доведено до высокой степени, если не принять специальных мер для удаления воздуха. Поэтому в настоящее время и грубозернистые массы подвергают вакуумированию. Этот процесс осуществляется либо отдельно, либо объединяется в одном агрегате с процессом формования изделий.

Вакуумирование грубозернистых масс, в общем, мало отличается от вакуумирования масс тонкокерамических, хотя структура первых является более проницаемой, что заметно облегчает удаление из них воздуха.

При подготовке более сухих порошкообразных масс, формовочные свойства которых не могут основываться на высокой пластично-

сти увлажненной глины, значительное преимущество имеют названные выше смесители периодического действия (смесительные бегуны и др.). Все они отличаются более интенсивным механическим воздействием рабочих органов на обрабатываемый материал. Это преимущество является более важным, чем недостатки, связанные с меньшей производительностью машин периодического действия и с известными неудобствами их вписывания в производственный поток. Так, в обычных смесительных бегунах материал испытывает помимо перемешивания серию обжатий с удельным давлением порядка 1000–1500 кН/м² (1,0–1,5 МПа). При общей длительности обработки до 5 мин число обжатий достигает 100–150, что, в конечном счете, приводит к значительному уплотнению массы. Если в ней имеется глинистый компонент, то, несмотря на невысокое содержание влаги (не более 8–9%), зерна глины интенсивно перетираются и довольно равномерно распределяется по поверхности непластичных зерен. В результате обработки в смесительных бегунах получают массы, отличающиеся не только однородностью, но и строением, более благоприятным для последующих процессов прессования. В таких массах при транспортировании и пересыпке уменьшается опасность «расфракционирования», т. е. частичного разделения по компонентам и фракциям зернового состава. Однако в материале могут образовываться крупные «коржи», непригодные для равномерной загрузки пресс-форм. Поэтому массу для превращения ее в достаточно однородный порошок необходимо пропустить через так называемые «растирочные сита» с отверстиями размером 5–10 мм.

Обжатия массы при меньшем удельном давлении, но зато более частые, происходят при ее подготовке в центробежных бегунах и бегунковых смесителях. Опыт показывает, что в таких смесителях — сравнительно менее тяжелых и энергоемких — качество подготовки безглинистых огнеупорных масс (динасовых, магнезиальных и т. п.) оказывается не ниже, чем в тяжелых смесительных бегунах. Однако для подготовки шамотных и, особенно, многошамотных масс последние имеют несомненное преимущество.

При подготовке масс в смесителях периодического действия имеет существенное значение порядок введения отдельных компонентов, а также увлажняющей жидкости. Этот порядок в производстве различных изделий неодинаков, и его приходится выбирать с учетом технологических особенностей той или иной массы. При подготовке глиносодержащих грубозернистых масс могут быть использованы различные варианты последовательности загрузки и увлажнения

компонентов: например, ступенчатое перемешивание компонентов сначала в сухом виде, затем увлажнение водой или паром и вторичное перемешивание, применяют также увлажнение отощающих компонентов (шамота) глинистым шликером с последующим перемешиванием с сухой глиной. Эти варианты обеспечивают наиболее однородную и качественную сырьевую смесь для формования. Если в состав масс вводят минеральные или органические клеящие добавки, то их предварительно растворяют или распускают в увлажняющей жидкости.

В процессе подготовки масс в смесителях периодического действия, особенно в бегунах, возможен некоторый домол, в результате которого заметно меняется соотношение фракций. Это обстоятельство следует учитывать при подборе зернового состава порошков, подаваемых на смешивание, и при нормировании требований к готовой массе.

7.2.2. Приготовление тонкозернистых масс

При смешивании тонкоизмельченных компонентов в сухом состоянии в отличие от грубозернистых весьма трудно достигнуть их равномерного распределения в массе. Вследствие способности тончайших частиц к агрегации эффективность процесса перемешивания снижается с повышением степени дисперсности материала. Поэтому в керамических производствах обычно стремятся избежать сухого смешивания тонкоизмельченных порошков как отдельной технологической операции.

Большей частью необходимую смесь компонентов получают либо при их совместном измельчении (сухом или мокром) в периодических мельницах, либо смешиванием отдельно приготовленных суспензий. В частности, для масс, содержащих глины и каолины, весьма распространен вариант смешивания двух суспензий: мокромолотой смеси непластичных компонентов и суспензии глинистых компонентов. Последнюю получают путем распускания глин и каолинов в горизонтальных лопастных или пропеллерных мешалках, турбораспускателях. Затем ее смешивают с суспензией непластичных компонентов в пропеллерных мешалках (рис. 23).

Каждая из сливаемых суспензий, а следовательно, и составленный из них шликер, в большинстве случаев имеет влажность порядка 50% и выше. Массу в виде шликера, полученного таким способом (или путем совместного мокрого помола всех компонентов), подвергают дальнейшей переработке по различным схемам в зависимости от требований, предъявляемых к формовочной массе (в первую очередь по влажности). Схема приготовления шликера представлена на рис. 24.

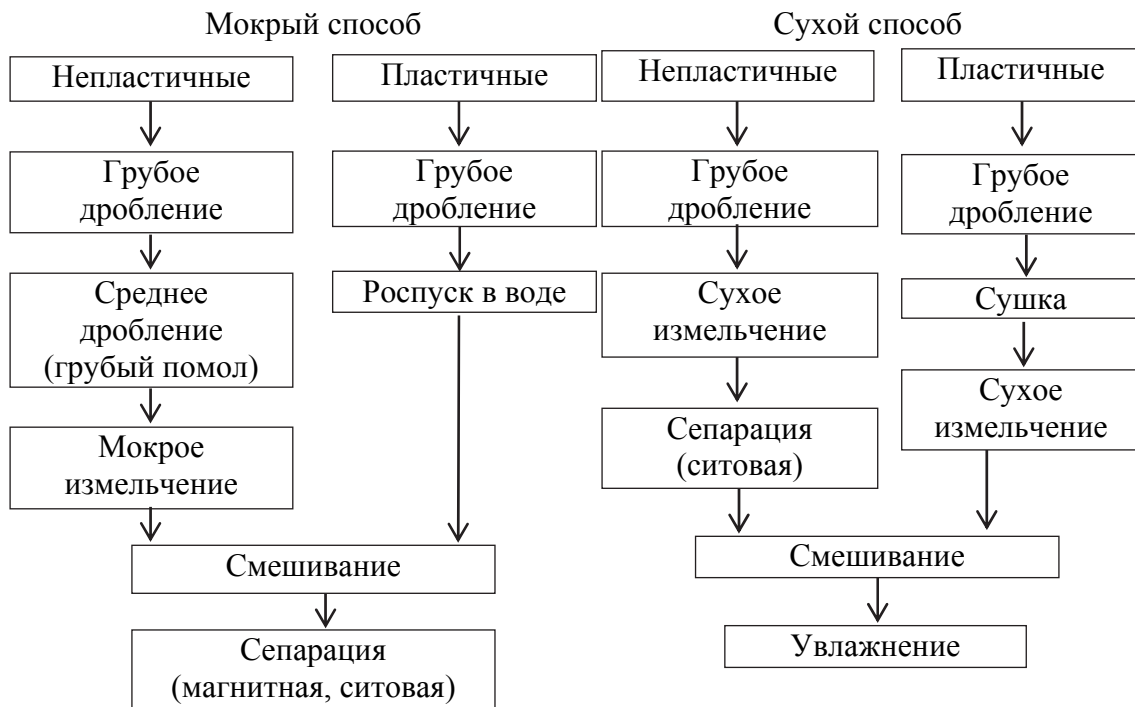


Рис. 23. Типичные схемы приготовления тонкокерамических масс

Если массу предназначают для пластического формования, то избыток влаги удаляют путем фильтрации. Основной тип применяемых аппаратов — фильтр-прессы (камерные), в которых вода удаляется при давлении до 1,2–1,5 МПа. На полотнищах фильтр-прессов образуется осадок (так называемые фильтрпрессные «коржи») с влажностью 19–25%, что обычно соответствует требованиям последующей переработки пластичной тонкокерамической массы.

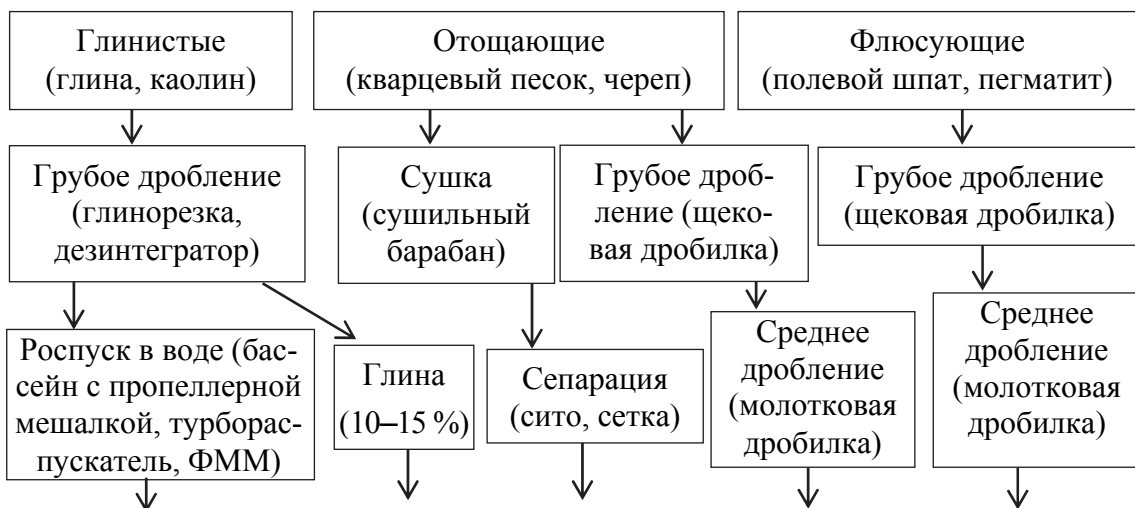


Рис. 24. Схема приготовления порошков, пластической массы и шликера (начало, окончание см. на с. 162)

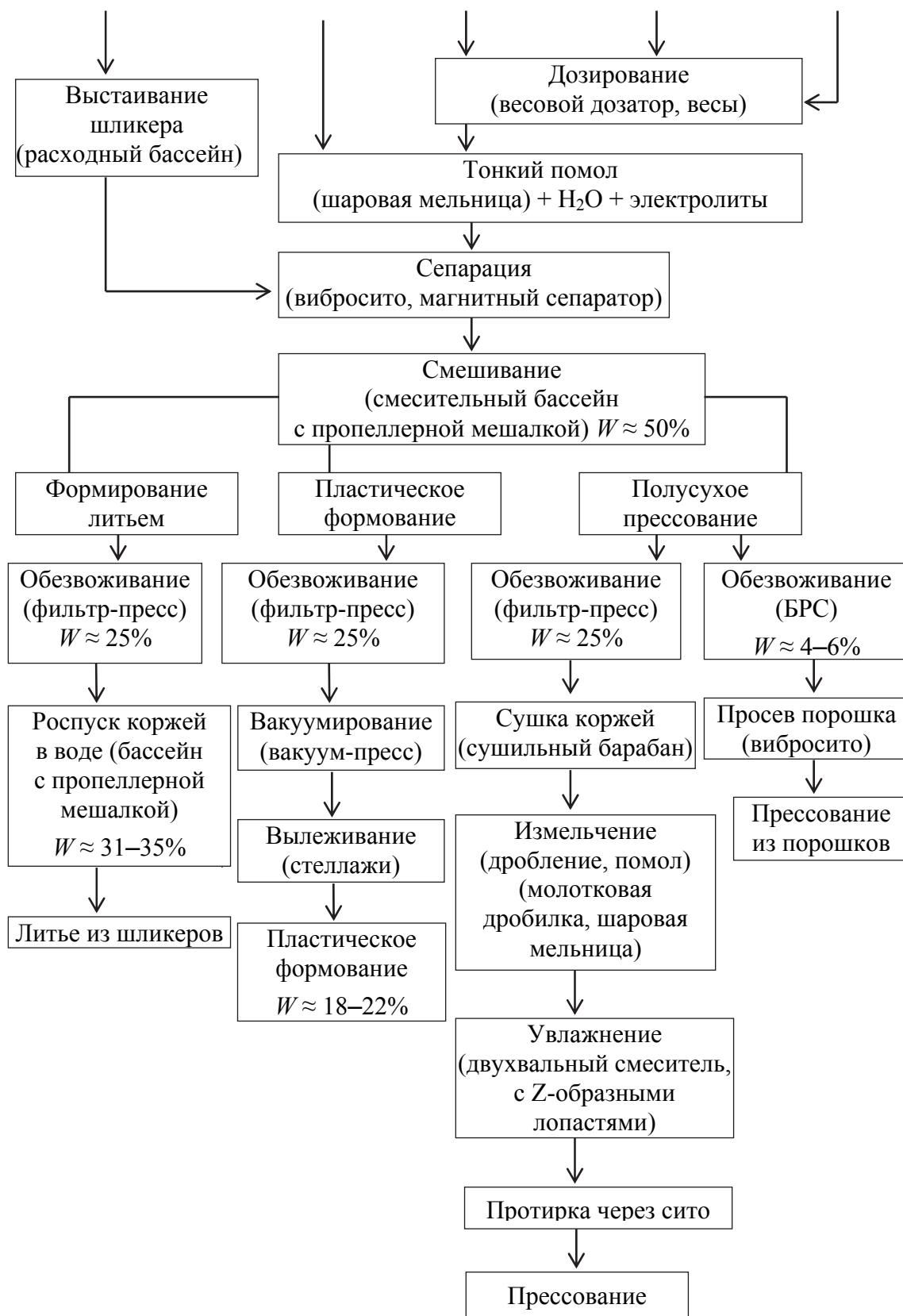


Рис. 24. Окончание (начало см. на с. 161)

Следует отметить, что для обычных керамических масс расчет процесса фильтрпрессования по методам, разработанным в теории фильтрования, весьма затруднителен, так как удельное гидравлическое сопротивление осадка, являющегося основным фильтрующим слоем, сильно меняется (растет) по мере его уплотнения при обезвоживании. Поэтому оптимальные режимы фильтрпрессования, т. е. давление закачки и длительность по стадиям процесса, а также его общую продолжительность и конечную толщину коржей подбирают опытным путем. Недостатками процесса фильтрпрессования являются его трудоемкость, периодичность, затруднительность полной механизации и автоматизации.

Способы вакуумного обезвоживания на непрерывно действующих фильтрах барабанного типа, широко распространенные в химической промышленности, в производстве цемента и других отраслях, имеют в этом отношении несомненные преимущества. Однако перепад давлений, являющийся движущей силой процесса обезвоживания, при вакуумном фильтровании находится в пределах 0,1 МПа, т. е. оказывается на порядок с лишним меньше, чем при фильтрпрессовании. Для высокодисперсных и гидрофильных керамических масс, отличающихся большим гидравлическим сопротивлением, такой перепад явно недостаточен и практически не позволяет довести их влажность до требуемого уровня. Поэтому вакуумное фильтрование находит известное применение в керамической технологии лишь для некоторых, менее гидрофильных шликеров (например, безглинистых или с малым содержанием глины), а также при сочетании механического обезвоживания с последующей подсушкой осадка. Разработан еще способ электрофоретического обезвоживания керамических шликеров, но и он применим крайне ограниченно вследствие повышенной остаточной влажности получаемого осадка.

Таким образом, фильтрпрессование остается основным способом обезвоживания тонкокерамических масс для пластичного формования.

Однако в случае необходимости получения из керамической суспензии порошка для прессования в настоящее время стремятся исключить фильтрпрессование или другие способы механического удаления влаги, так как они в этом случае обеспечивают только промежуточную ступень обезвоживания. Для получения пресс-порошков с требуемой влажностью (обычно 6–10%) так или иначе нельзя обойтись без тепловой обработки — сушки. Поэтому вместо применявшейся ранее громоздкой многоступенчатой схемы все шире применяют способ распылительной сушки.

Способ распылительной сушки не только упрощает схему производства и создает более полный механизированный и регулируемый

технологический процесс, но и оказывает существенное влияние на строение порошка и характер его зернового состава. В этом случае в отличие от порошков, приготовленных по схеме с раздельным обезвоживанием и измельчением, получают пресс-порошки с формой частиц (гранул), близкой к сферической, и с узким, почти монофракционным зерновым составом.

Причиной образования сферической формы гранул является быстрое высыхание шарообразных капель суспензии. Узкий зерновой состав связан с размером капель, в основном задаваемым распылительными устройствами. Кроме того, образующиеся более мелкие частицы выносятся из сушилки потоком теплоносителя. После выделения из этого потока (в циклонах) пылевидные частицы можно не направлять в готовый продукт, а возвращать в сушилку, где они в основном захватываются нормальными каплями суспензии.

Наконец, при приготовлении шликеров для литья также широко распространено промежуточное обезвоживание. Это позволяет не только получить шликеры, влажность которых значительно снижена по сравнению с исходной суспензией, но и обеспечивает некоторые другие преимущества. К ним относится возможность более точно регулировать влажность и содержание вводимых электролитов, т. е. факторы, наиболее сильно влияющие на литейные свойства шликера. В то же время с фильтратом удаляется часть ненужных (вредных для процесса литья) растворимых примесей, попавших в массу с ее исходными сырьевыми компонентами.

Возвращаясь к пластичным массам, остановимся на их дальнейшей обработке.

Переработка фильтрпрессовых коржей на вакуум-мялках решает две задачи:

1) выравнивание массы по влажности, а в некоторых случаях и по зерновому составу. Необходимость выравнивания обусловлена тем, что в процессе фильтрпрессования в коржах неизбежно возникают перепады влажности (до 3–4% и более); возможно также некоторое расслоение зернового и минерального состава;

2) максимальное удаление воздуха из массы. Установлено, что при переработке без вакуумирования объемное содержание воздуха в массах составляет 5–10%. Снижение его при вакуумировании до 1–2% (и менее) значительно улучшает пластические свойства массы, устраняет ряд дефектов формования, повышает плотность, прочность полуфабриката и качество готовых изделий.

Независимо от различий в конструкциях отдельных типов вакуумных массомялок (и подобных им ленточных прессов) процесс перера-

ботки массы состоит из следующих стадий: предварительного перемешивания и уплотнения; разрезания на сравнительно тонкие элементы (скалки, стружки) с целью облегчения удаления воздуха; вакуумирования нарезанной массы; вторичного перемешивания и уплотнения массы в выходной части мялок.

Основным механизмом удаления воздуха при вакуумировании является разрыв пленок массы, окружающих пузырьки, под влиянием разности давлений внутри пузырьков и в вакуумной камере. Кроме удаления механически захваченного воздуха, заключенного в пузырьках и отчасти в сообщающихся порах, выделяются адсорбированные и растворенные в воде газы. Процессы эти постепенно переходят от поверхности каждого вырезанного элемента массы в его внутренние слои, так как удаление воздуха с разрушением пузырьков непосредственно сопровождается разрыхлением материала — образованием «губчатого» строения. Однако это промежуточное разрыхление безвредно, а вторичное уплотнение разрыхленной массы перед выходом из мялки оказывается тем эффективнее, чем полнее удален из нее воздух.

Основными факторами, влияющими на качество вакуумирования, являются размер поперечного сечения нарезанных элементов (обычно он составляет не более 8–12 мм для скалок и значительно меньше — для стружек), степень разрежения в вакуум-камере, длительность пребывания в ней нарезанной массы — до начала вторичного слипания. Хорошие результаты достигаются при остаточном давлении не более 20–40 мм рт. ст. (0,003–0,005 МПа), т. е. разрежении 720–740 мм (0,097–0,095 МПа) и длительности вакуумирования в течение нескольких минут. Если разрежение в вакуум-камере ниже указанного, то особенно заметно снижается качество для наиболее высокодисперсных и пластичных масс.

Получить остаточное давление ниже 15–20 мм (0,002–0,003 МПа) в вакуум-мялках не удастся, причем существование этого предела зависит не от характеристики используемых вакуум-насосов, а от возможностей уплотнения системы и от интенсивного выделения газов и паров воды из непрерывно подаваемой массы.

Следует подчеркнуть, что в настоящее время при изготовлении ответственных и сложных изделий способом пластического формования вакуумирование является обязательным элементом технологии.

При подготовке масс из суспензий различных типов, не содержащих глинистых компонентов, применяют в общем те же технологические приемы, а именно обезвоживание, вакуумирование и т. д. Однако в этих случаях технологию подготовки дополняют введением в массу клеящих или пластифицирующих органических добавок (масла, клеи, растворители).

В ряде случаев (особенно в производстве технической керамики) тонкозернистые массы для прессования или пластического формования готовят по сухому способу, т. е. без перевода всей композиции в состояние водной суспензии. Введение временной связки в тонкозернистые порошки, полученные как из обезвоженных суспензий, так и по сухому способу, осуществляют в мешалках периодического действия. В частности, широко применяют мешалки с Z-образными лопастями. Требуемая длительность смешивания с различными жидкими связующими (вода, раствор поливинилового спирта, органические жидкости и водно-органические композиции) больше, чем для увлажняемых грубозернистых масс. Она достигает 30–40 мин и более.

Особые приемы подготовки применяют при введении таких временных связующих, которые при обычных температурах находятся в твердом или высоковязком состоянии (парафин, воск, некоторые смолы, полимерные материалы и т. д.). В этих случаях смешивание осуществляют при повышенных температурах, достаточных для плавления или разжижения связующего. Для этой цели используют небольшие по размерам смесители периодического действия, снабженные обогревательными устройствами, в том числе шаровые мельницы с электрообогревом, смесительные бегуны с обогреваемым полом, пропеллерные мешалки с горячей водяной рубашкой.

Другой путь введения «твердых» и высоковязких связок — растворение их в легколетучих растворителях с низкой вязкостью (бензин, четыреххлористый углерод и др.). После смешивания раствора с высокодисперсным порошком растворитель быстро испаряется, а твердая органическая связка оказывается равномерно распределенной на частицах порошка в виде тонких пленок.

К числу важных приемов подготовки тонкозернистых масс относятся различные методы получения гранулированных пресс-порошков. Помимо отмеченной выше распылительной сушки широко распространен (главным образом в производстве технической керамики) способ приготовления пресс-порошков через промежуточное брикетирование. Из порошкообразной массы с временной связкой под давлением 20–100 МПа прессуют брикеты. Условия их измельчения и рассева подбирают таким образом, чтобы получить пресс-порошок требуемого зернового состава. Максимальный размер зерен (гранул) пресс-порошка не превышает 0,8–1 мм. Иногда из него удаляют наиболее тонкие фракции (<0,15–0,30 мм). В сравнении с исходными массами получаемые порошки имеют преимущества: большую однородность зернового состава, лучшую сыпучесть, повышенную насыпную плотность, облегченное удаление воздуха при прессовании.

8. ПРОЦЕССЫ И МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

8.1. Общая характеристика формовочных смесей

При всем разнообразии состава и свойств керамических масс имеется ряд общих характеристик, важных для технологической оценки используемых систем всех типов (порошковых, пластичных, текучих). Это — количественные соотношения между твердыми, жидкими и газообразными составляющими, а также показатели плотности систем. Названные характеристики в равной мере применимы к исходным массам и к сформованному полуфабрикату.

Временная связка (как правило, жидкая и лишь в некоторых случаях твердая, но способная «течь» под давлением и легко размягчаться при повышении температуры) является обязательным компонентом керамических масс, необходимым для всех практически применяемых способов формования. Ниже, при рассмотрении количественных соотношений в керамических системах будут выделены «твердое вещество» (т. е. совокупность всех минеральных компонентов) и «связующая жидкость» (временная связка независимо от ее действительного агрегатного состояния).

Первой характеристикой системы является содержание связующей жидкости, выражаемое в процентах. Следует различать содержание «весовое» W (точнее, по массе) и объемное L (последнее выражается в процентах к сумме объемов твердой и жидкой составляющих, т. е. не считая пор, заполненных воздухом). Между этими величинами легко выводятся зависимости:

$$L = \frac{W \cdot \rho_{\text{ТВ}}}{(100 - W) \cdot \rho_{\text{Ж}} + W \cdot \rho_{\text{ТВ}}} \cdot 100\%;$$

$$W = \frac{L \cdot \rho_{\text{Ж}}}{(100 - L) \cdot \rho_{\text{ТВ}} + L \cdot \rho_{\text{Ж}}},$$

где $\rho_{\text{ТВ}}$ и $\rho_{\text{Ж}}$ — истинная плотность (удельный вес) соответственно твердого вещества и связующей жидкости.

Если твердое вещество состоит из нескольких минеральных компонентов, то следует принимать среднюю плотность $\gamma_{\text{ср}}$, которая может быть определена экспериментально или рассчитана по формуле аддитивности удельных объемов:

$$\frac{100}{\rho_{\text{ср}}} = \sum \frac{\alpha_i}{\rho_i},$$

где α_i — весовое содержание каждого компонента, %; ρ_i — его истинная плотность.

Рассмотрим характеристики, принимаемые для оценки плотности таких систем, с учетом объема воздуха (газовой фазы), заключенного между конденсированными фазами.

Общая плотность $\rho_{\text{общ}}$ дисперсной смеси представляет отношение всей массы материала к ее габаритному объему. Более показательна плотность ρ , выраженная в тех же единицах, но пересчитанная на минеральную часть (без массы связки), г/см³:

$$\rho = \rho_{\text{общ}} \cdot \left(1 - \frac{W}{100}\right).$$

Понятия «общая» и «пересчитанная» плотность можно применять к порошку (тогда говорят о «насыпной плотности») или к другим типам масс, а также к полуфабрикату («кажущаяся плотность»). Когда ниже говорится о плотности без специальных оговорок, то подразумевается величина, соответствующая $\rho_{\text{ТВ}}$.

Для многих сопоставлений еще удобнее безразмерный коэффициент $K_{\text{ТВ}}$, характеризующий долю объема в системе, занятую твердым веществом.

Этот коэффициент численно равен отношению плотности ρ (кажущейся, насыпной и т. д.) к истинной плотности твердого вещества $\rho_{\text{ТВ}}$. Величину $K_{\text{ТВ}}$ называют обычно относительной плотностью, иногда — коэффициентом упаковки.

Поскольку $K_{\text{ТВ}} = \rho / \rho_{\text{ТВ}}$, то из выражения следует, что

$$K_{\text{ТВ}} = \frac{\rho_{\text{общ}} \cdot (100 - W)}{\rho_{\text{ТВ}} \cdot 100}.$$

Относительная плотность может быть выражена и в процентах:

$$K_{\text{ТВ}} = \frac{\rho_{\text{общ}} \cdot (100 - W)}{\rho_{\text{ТВ}}} \%.$$

Истинная пористость Π , т. е. отношение объема пор к общему объему, обычно выражается в процентах. Легко показать, что

$$\Pi = 100 \cdot (1 - K_{\text{ТВ}}) \%;$$

$$K_{ТВ} = 1 - (П / 100);$$

$$\rho = \rho_{ТВ} \cdot (1 - П / 100).$$

При таком способе выражения пористости к «порам» относится весь объем, не занятый минеральными частицами, хотя часть его заполнена связующей жидкостью, а часть — воздухом. В ряде случаев целесообразно выразить каждую из этих частей отдельно (в долях общего объема системы), т. е. найти относительный объем жидкой связки $K_{ж}$ и относительный объем пор, заполненных воздухом (газовой фазой), $K_{г}$.

Значение $K_{ж}$ находится из выражения

$$K_{ж} = \frac{\rho_{общ} \cdot W}{100 \cdot \rho_{ж}}.$$

Учитывая, что сумма долей объема, занятых тремя составляющими системы, равна единице, и приняв приведенные значения $K_{ТВ}$ и $K_{ж}$, получим

$$K_{г} = 1 - K_{ТВ} - K_{ж}$$

или

$$K_{г} = 1 - \frac{\rho_{общ} \cdot ((100 - W) \cdot \rho_{ж} + W \cdot \rho_{ТВ})}{100 \cdot \rho_{ТВ} \cdot \rho_{ж}}.$$

Таким образом, относительные объемы каждой из «фаз» системы выражаются через легко измеряемые общепринятые величины W , $\rho_{общ}$, $\rho_{ТВ}$ и $\rho_{ж}$.

Рассмотрим ряд требований, предъявляемых к строению керамического полуфабриката, и их связь с приведенными характеристиками.

Важнейшим требованием к полуфабрикату является достаточная и постоянная степень его уплотнения, характеризуемая в первую очередь относительной плотностью $K_{ТВ}$ и однозначно с ней связанным значением пористости $П$.

Величина относительной плотности полуфабриката в значительной степени определяет его поведение в обжиге, т. е. объемные изменения при спекании и достижимую плотность готовых изделий. Значения относительной плотности полуфабриката перед обжигом в различных областях керамической технологии лежат обычно в пределах от 0,85 до 0,50, причем диапазон высших значений (0,85–0,75) характерен в основном для прессованного полуфабриката из грубозернистых порошков, а диапазон низших значений (0,6–0,5) — для полуфабриката из безглинистых высокодисперсных порошков

(при всех способах формования). Значения $K_{ТВ}$ выше 0,85 достигаются лишь в некоторых специальных случаях, а значения несколько ниже 0,5, иногда встречающиеся в производстве технической керамики (например, некоторых спеченных изделий из высокоогнеупорных оксидов), уже вызывают существенные технологические трудности.

При сопоставлениях масс и полуфабриката одного и того же минерального состава (т. е. с постоянным значением $\rho_{ТВ}$) степень их уплотнения можно сравнивать не только относительными показателями ($K_{ТВ}$ и Π), но и пересчитанной плотностью ρ , которая в этом случае связана с $K_{ТВ}$ пропорциональной зависимостью. Из того же выражения следует, что и значения $\rho_{общ}$ применимы для сопоставления таких масс, если остается постоянным содержание связки по массе.

Важно уяснить, что предельно достижимая степень уплотнения свежееотформованного полуфабриката лимитируется не условиями переработки массы и формования, а содержанием в нем временной связки. В лучшем (предельном) случае, т. е. при полном отсутствии пор, заполненных воздухом ($K_r = 0$), общая пористость системы становится равной объемному содержанию связки (L , %).

Подставив значение $\Pi = L$ в выражение $\Pi = 100 \cdot (1 - K_{ТВ})$, легко увидеть, что максимальное значение относительной плотности свежесформованного полуфабриката определяется выражением

$$K_{ТВ} \leq \frac{100 - L}{100} = 1 - \frac{L}{100}.$$

Подсчитывать примерные значения $K_{ТВ}$ по этому выражению, предварительно находя L через W , можно в тех случаях, когда содержание свободных пор и воздушных «включений» в полуфабрикате заведомо незначительно, например, в сырце, сформованном из пластичных вакуумированных масс, в отливках из шликеров.

Для оценки качества полуфабриката важны не только значения плотности, но и равномерность ее распределения. Степень равномерности определяется отношением (или разностью) значений плотности отдельных участков в теле полуфабриката. Недостаточная равномерность полуфабриката ведет к неодинаковой усадке при спекании, сопровождаемой деформацией, возникновением трещин. Вместе с тем в обожженных изделиях неравноплотность может сохраниться, вызывая неоднородность его технических свойств.

Фактор равномерности полуфабриката является одним из важнейших критериев при выборе способа формования керамических изделий. В зависимости от типа материала, назначения, размеров и фор-

мы изделий может быть допущена та или иная степень неравномерности. В ряде случаев недопустимы перепады относительной плотности между участками одной заготовки выше 0,010–0,015.

К числу основных требований, предъявляемых к полуфабрикату, относится отсутствие дефектов строения (трещины, раковины, рыхлоты и т. д.), а также значительных внутренних напряжений, которые могут вызвать образование дефектов при сушке и обжиге. Возникновение отдельных типов дефектов характерно для различных способов формования.

Наконец, полуфабрикат должен обладать достаточной механической прочностью. Хотя прочность полуфабриката не связана непосредственно с его поведением при спекании и с прочностью готовой продукции, однако это свойство — особенно для тонкостенных изделий, а также и для крупногабаритных сложной конфигурации — определяет возможность их транспортирования, обработки, установки в сушку и обжиг без боя и повреждений.

Механические свойства полуфабриката характеризуют в необходимых случаях по пределу прочности при сжатии или изгибе, причем предъявляемые требования меняются в весьма широких пределах. Достаточная прочность полуфабриката из глиносодержащих масс может быть получена при всех способах формования. Если в состав формовочной массы не входят глинистые минералы, то необходимое повышение прочности чаще всего достигается подбором соответствующих временных связей.

8.2. Прессование порошкообразных масс

8.2.1. Характеристика пресспорошков

Получение изделий из порошкообразных масс применяется преимущественно в производстве огнеупорной и технической керамики, а также керамических плиток (для полов, для внутренней облицовки стен, керамогранита). Пресс-порошки бывают тонко- и грубозернистые.

Содержание временной связи в порошках меняется в широких пределах. Величина W (по массе) составляет обычно от 2–3 до 10–12%. Объемное содержание связи L , по существу, более показательно. Оно может меняться от 8–10 до 40%. Низшие значения L характерны для грубозернистых порошков из непластичных компонентов (например, в производстве магнезиальных огнеупоров), высшие — нередко используют при пластификации безглинистых высокодис-

персных материалов связками типа парафина и другими высоковязкими веществами. Для увлажняемых водой пресс-порошков на основе глинистых материалов значения W лежат в пределах 6–12%, а L — в пределах 15–25%.

Показатели плотности ($\rho_{\text{общ}}$ и ρ) порошков зависят от истинной плотности минерального вещества, а также от содержания технологической связки и строения порошкообразной системы. В свободно насыпанных порошках объемная доля минеральной части (или относительная плотность) $K_{\text{тв}}$ составляет от 30 до 45%, доля временной связки $K_{\text{ж}}$ — 5–15%, а доля воздуха $K_{\text{г}}$ — 50–65%.

Поры, заполненные воздухом, являются той частью системы, за счет которой уменьшается объем при сжатии.

Зерновой состав пресс-порошков следует отличать от зернового состава твердых компонентов, так как в большинстве случаев первичные минеральные частицы в порошках объединены в более или менее прочные агрегаты — гранулы. Этим различием можно в известной степени пренебрегать для грубозернистых порошков, не содержащих пластичных минеральных компонентов, так как в данном случае явление агрегации выражено слабо, а прочность агрегатов низка. Однако это различие имеет большое значение для порошков из тонкозернистых и высокодисперсных частиц, особенно для систем с достаточно прочными гранулами, образованными при соответствующей подготовке масс. Впрочем, глиняные порошки, полученные простым измельчением естественных глинистых пород, также по сути дела являются гранулированными, так как каждое глиняное зерно состоит из громадного количества первичных минеральных частиц, значительная часть которых имеет размер меньше 1 мк.

Если зерновой состав твердой составляющей определяет возможную плотность ее упаковки при максимальном сжатии системы, то зерновой состав пресс-порошка влияет главным образом на насыпную плотность, плотность в начальных стадиях прессования (до значительной деформации и разрушения гранул), а также на некоторые другие технологические свойства (воздухопроницаемость, сыпучесть). В основном гранулированное строение порошков улучшает их технологические характеристики.

Однако большие размеры гранул, их чрезмерная плотность и жесткость (т. е. прочность при слабой пластичности) могут затруднять процесс формования сплошного однородного полуфабриката, придавать ему излишне «зернистое» строение, отрицательно отражающееся на качестве готовых изделий.

Кроме размеров зерен пресс-порошка определенное значение имеют их форма и характер поверхности. Изометричные зерна со сравнительно гладкой поверхностью дают, в общем, большую плотность укладки и повышенную сыпучесть порошка; зато угловатые и неизометричные зерна могут повышать внутренние силы сцепления в прессованном полуфабрикате.

Сыпучесть пресс-порошков должна быть достаточной для обеспечения равномерной засыпки пресс-форм, которая в производственных условиях полностью механизирована и осуществляется за весьма короткие сроки (порядка 1 с). Малосыпучие, склонные к слипанию порошки практически не пригодны, особенно при сложной или неблагоприятной конфигурации пресс-форм. Сыпучесть можно характеризовать либо непосредственно — по времени высыпания порции порошка под действием собственного веса через отверстие определенного размера, либо — косвенно, хотя и достаточно объективно, — по углу естественного откоса. Последний для керамических порошков находится в пределах от 25 до 45°; с уменьшением угла естественного откоса сыпучесть сильно возрастает.

Факторами, благоприятствующими сыпучести, являются: сферическая и окатанная форма зерен, узкий («монофракционный») зерновой состав пресс-порошка, применение в качестве связки парафина или других не жидких материалов. Сыпучесть ухудшается главным образом при значительном содержании наиболее тонких фракций (<0,1–0,2 мм) и при повышенной влажности, усиливающей сцепление зерен на контактах.

8.2.2. Последовательность процессов при прессовании

Процессы, происходящие при прессовании, можно разделить на несколько стадий, отличающихся поведением структурных элементов порошка — первичных минеральных частиц и гранул. В начальной стадии уплотнения порошка, засыпанного в пресс-форму, рыхло уложенные частицы перемещаются с разрушением «арок», «мостиков» и заполнением относительно крупных пор. Частицы перемещаются главным образом в направлении движения прессующего штампа. Характерным для этой стадии является отсутствие существенной деформации зерен.

На следующей стадии, т. е. после того как при некотором давлении структурные элементы уложены в более устойчивое положение, возможность их дальнейшего смещения, сопровождаемого увеличе-

нием поверхности контактов и плотности системы, определяется уже явлениями деформации.

Наблюдаются различные виды деформации: пластическое течение — в основном для гранул и хрупкое разрушение — преимущественно для первичных минеральных частиц и, отчасти, для гранул. Хрупкое разрушение минеральных частиц в большинстве случаев носит поверхностный характер (срезывание выступов, шероховатостей) и не ведет к резкому изменению зернового состава массы.

Помимо указанных необратимых деформаций, необходимых для уплотнения системы, возникают и упругие, т. е. обратимые деформации минеральных частиц. Упругие деформации в сжимаемом полуфабрикате нарастают в особых условиях: частицы, находящиеся под всесторонним давлением, выдерживают повышенные напряжения без полного разрушения; при этом степень необратимого уплотнения системы лимитируется условиями ее упаковки, а нередко и содержанием жидкой связки. В результате с давлением растет не только абсолютная величина упругих деформаций частиц, но и их доля в общем сжатии системы.

При некоторых давлениях обратимая деформация системы становится преобладающей, а затем и практически единственной (рис. 25). Очевидно, что при выборе величины прессующего давления следует избегать перехода в эту область.

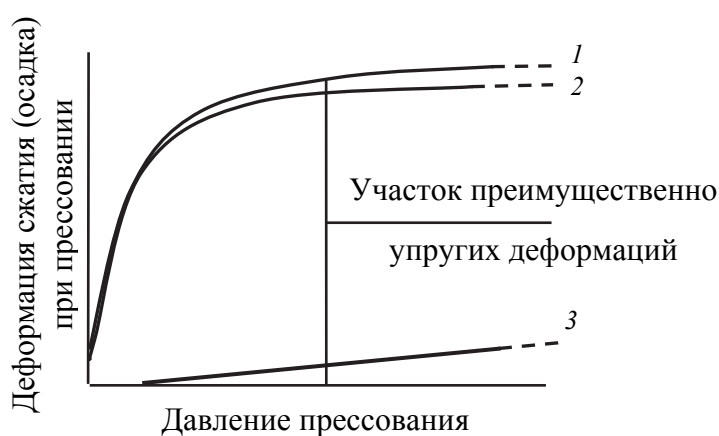


Рис. 25. Характер деформации системы при прессовании порошкообразной массы: 1 — общая в процессе сжатия; 2 — остаточная после снятия давления; 3 — упругая

Большое значение имеет не только поведение зерен сжимаемого порошка, но и явления, происходящие с жидкой и газообразной составляющими системы.

В процессе сжатия возникают перемещения жидкости, заключенной в смачивающих пленках, капиллярах и порах. Жидкость в виде очень тонких смачивающих пленок (порядка 10^{-4} – 10^{-5} см и тоньше) отличается особой структурой и некоторыми механическими свойствами (упругость формы), приближающими ее к твердому телу. Тем не менее под действием возникающих усилий жидкость, заключенная в прослойках между частицами, может частично выжиматься в более крупные поры системы.

По мере сжатия пресс-порошка и уменьшения общего объема, заключенного между минеральными частицами (или объемом «пор»), доля жидкости в этом объеме растет. Если заданное содержание жидкости достаточно велико, то ее объем может оказаться равным общему объему пор, и тогда дисперсная система перейдет из «трехфазной» в «двухфазную». В этом случае достигается как бы предельное уплотнение системы или ее «критическая плотность». Давление, при котором это явление практически наступает, называют «критическим» $K_{кр}$. Именно при переходе за критическое давление дальнейшее сжатие системы целиком сводится к обратимой упругой деформации (рис. 25).

С газовой фазой (воздухом) при сжатии пресс-порошка могут происходить следующие явления: вытеснение части воздуха из прессовок, сжатие невытесненного воздуха в порах, частичное перераспределение воздуха в объеме прессовки (поскольку она уплотняется не вполне равномерно), его растворение в жидкой связке.

В начале сжатия порошка воздух преимущественно вытесняется наружу и удаляется через зазоры между штампом (пуансоном) и пресс-формой. Поэтому больших давлений в порах не возникает. Затем, по мере сужения и закрытия воздухопроводящих каналов в уплотняемой системе, процесс вытеснения воздуха замедляется и может (особенно в тонкозернистых массах) практически прекратиться. При этом давление остающегося («запрессованного» или «защемленного») воздуха будет сильно возрастать по мере уменьшения объема пор. Если часть воздуха растворяется в жидкой связке, то это лишь немного снижает рост давления запрессованного воздуха.

Доля запрессованного воздуха, отнесенная к его исходному количеству в засыпанном порошке (или «коэффициент запрессовки»), зависит от многих факторов. Она уменьшается при прессовании грубозернистых порошков и при благоприятных (замедленных, ступенчатых) режимах прессования, однако во всех случаях не становится ниже 0,25–0,30. При неблагоприятных условиях она может увеличиться примерно до 0,7, а в случае прессования изделий большого объема даже приближаться к единице.

Расчеты и исследования показали, что при некоторых условиях (высокое содержание связки, критическое или близкое к нему прессующее давление и неблагоприятные режимы прессования) давление воздуха в порах может возрастать до 10 МПа и выше, вызывая этим серьезные отрицательные последствия. В иных условиях это давление не превышает нескольких атмосфер, не оказывая значительного отрицательного влияния.

После окончания сжатия, т. е. в момент снятия прессующего давления и при выталкивании прессовки из формы, имеет место ее «упругое» (или «обратное») расширение, которое происходит преимущественно вдоль направления прессования. Относительный рост в этом направлении составляет от 1–2 до 7–8%; относительное расширение в поперечном направлении составляет всего 1/5–1/10 продольного расширения.

Основные причины расширения: упругие напряжения, накопленные деформированными минеральными частицами (причем особенно существенны деформации изгиба неизометрических частиц); растягивающие напряжения, создаваемые давлением запрессованного воздуха; раздвигающее действие («расклинивающий эффект») жидкости, вытесненной в крупные поры в процессе сжатия и возвращающейся после снятия давления в межчастичные прослойки под влиянием поверхностных сил.

Относительная роль каждого из этих факторов в процессе упругого расширения меняется в широких пределах в зависимости от характеристики масс и условий прессования. Упругое расширение является наибольшим в тонкозернистых массах, в особенности при высоком содержании глиняного компонента. Частицы глинистых минералов вследствие своей плоской формы испытывают значительные упругие деформации изгиба, а их высокая гидрофильность способствует увеличению поверхностных явлений, вызывающих обратное расширение.

Упругое расширение ведет к снижению плотности по сравнению с той, которая достигнута в конце сжатия, что означает бесполезный расход части энергии, затраченной в процессе прессования. Еще важнее взаимосвязь явления упругого расширения с так называемой перепрессовкой. Последняя выражается в появлении видимых трещин либо скрытых, но обнаруживаемых при хранении полуфабриката или после его термической обработки. Трещины располагаются в основном перпендикулярно направлению прессования и обнаруживаются прежде всего на боковых гранях прессовок (рис. 26).

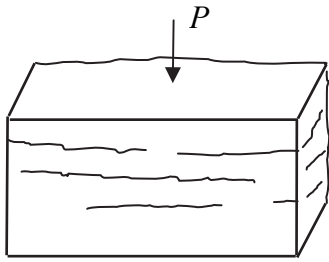


Рис. 26. Расположение перепрессовочных трещин на изделии

Влияние давления прессования на плотность полуфабриката изучалось многими исследователями. Математические выражения этой зависимости принято называть «уравнениями прессования».

Все предложенные уравнения являются полуэмпирическими и далеко не универсальны. Тем не менее, ряд уравнений дает удовлетворительное описание процесса уплотнения различных масс в практически важных интервалах давлений. Приводим некоторые из них.

Уравнение А. С. Бережного имеет основной вид:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P,$$

где Π — истинная пористость прессовки, %; a и b — постоянные, характеризующие данную порошкообразную массу; P — удельное давление прессования, МПа.

Чтобы найти постоянные a и b , достаточно двух опытов прессования при значительно различающихся давлениях P_1 и P_2 , с определением соответствующих значений пористости (Π_1 и Π_2).

Рассматриваемое уравнение может быть выражено в другой равнозначной форме через величины плотности прессовок (ρ , г/см³):

$$\rho = a_\rho + b_\rho \cdot \lg P, \text{ г/см}^3,$$

где

$$a_\rho = (1 - a / 100) \cdot \rho_{\text{ТВ}}$$

и

$$b_\rho = \frac{b \cdot \rho_{\text{ТВ}}}{100}.$$

Уравнение А. С. Бережного достаточно хорошо подтверждается экспериментом в интервале давлений от единиц мегапаскалей до давлений, близких к $P_{\text{кр}}$. Значения $P_{\text{кр}}$ обычно измеряются десятками мегапаскалей, вплоть до нескольких сотен мегапаскалей.

Значения постоянной b для различных пресс-порошков лежат в пределах от 2 до 20 (чаще всего от 3 до 10); значения постоянной a — обычно в пределах от 25 до 70. Если изобразить экспериментально найденные зависимости в полулогарифмических координатах (рис. 27), то постоянные b и b_ρ (показывающие соответственно $\lg \alpha_1$ и $\lg \alpha_2$) характеризуют интенсивность уплотнения данной массы под

давлением. При этом любой геометрической прогрессии в приросте давлений соответствует лишь арифметическая прогрессия в изменениях пористости и плотности сырца, что указывает на ограниченный дополнительный эффект от применения очень высоких давлений прессования. Так, например, при повышении давления со 100 до 200 МПа достигается приблизительно тот же прирост плотности, что и при увеличении давления с 10 до 20 МПа.

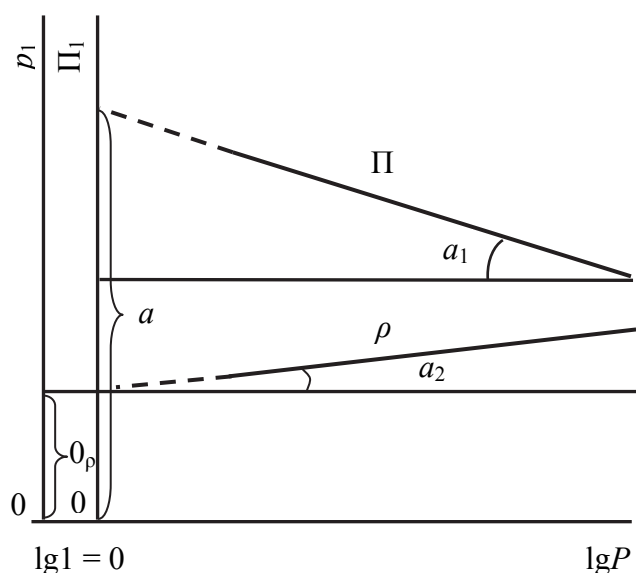


Рис. 27. Уравнение прессования (А. С. Бережного) в полулогарифмических координатах

Физический смысл постоянной a выявляется при экстраполяции полученных зависимостей на область низких давлений (см. пунктир на графиках рис. 27). Значение a отвечает величине пористости при $\lg P = 0$, т. е. практически пористости массы, спрессованной под минимальным давлением.

Уравнением А. С. Бережного пользуются, прежде всего, для описания закономерностей прессования огнеупоров из малопластичных грубозернистых масс. Однако оно в известной мере применимо и для более пластичных масс на основе глин, а также для высокодисперсных безглинистых порошков. Уравнение не рекомендуется применять для построения полных кривых прессования (например, при расчете механизмов прессов), так как в области низких давлений оно дает наиболее значительные отклонения от опыта.

Простое степенное уравнение непосредственно связывает с давлением прессования не пористость прессовки, а так называемый коэф-

коэффициент сжатия при прессовании ($K_{сж}$). Этот коэффициент означает отношение плотности прессовки к исходной (насыпной) плотности пресс-порошков. Так как масса материала при прессовании не меняется, то значения его плотности на различных стадиях обратно пропорциональны занимаемым объемам, а для изделий простых форм (параллелепипед, цилиндр и т. п.) также и соответствующим высотам. Итак,

$$K_{сж} = \frac{\rho}{\rho_{исх}} = \frac{H}{h} = 1 + \frac{\Delta}{h},$$

где $\rho_{исх}$ — насыпная плотность пресс-порошка; H — высота его засыпки; h — высота прессовки и $\Delta = H - h$ — так называемая осадка при прессовании.

Основной вид степенного уравнения следующий:

$$K_{сж} = a \cdot P^n,$$

где a и n — постоянные, определяемые из двух опытов по той же схеме, что и для логарифмического уравнения Бережного. Значения a в данном уравнении лежат в пределах от 1,2 до 2,6; значения n — от 0,07 до 0,01.

Для подсчетов показателей плотности прессовок требуется также знать насыпную плотность порошка. Для графической проверки степенного уравнения экспериментальные зависимости $K_{сж}$ (или ρ) от P следует строить в логарифмической системе координат.

Степенное уравнение удовлетворительно сходится с опытом на массах различных типов, в том числе довольно пластичных. Однако в большинстве случаев оно не имеет заметных преимуществ перед логарифмическим уравнением.

Решающее влияние давления прессования на плотность полуфабриката требует тщательного регулирования этого фактора в производственных условиях. Заданное общее прессовое усилие (кН, T), а следовательно, и удельное давление (кН/м², кг/см²) выдерживается с наибольшей точностью при прессовании изделий на гидравлических прессах. Удовлетворительное регулирование обеспечивают также механические прессы с гидравлической системой противодействия.

Если механические прессы не имеют гидравлического регулирующего устройства, то прессующие штампы сближаются на одно и то же расстояние ($h = \text{const}$); это определяет постоянный объем полуфабриката после каждого цикла прессования.

В данном случае его плотность зависит от массы пресс-порошка, засыпанного в пресс-форму. Следовательно, для управления процессом пресс должен иметь устройство, позволяющее регулировать засыпку. Регулирование высоты засыпки H дает возможность добиваться нужной плотности ρ даже при колебаниях насыпной плотности $\rho_{исх}$. Таким образом, на чисто механических прессах давление прессования регулируется косвенно и приближенно, через задаваемый коэффициент $K_{сж}$.

Влияние продолжительности прессования на уплотнение изучено меньше, чем влияние прессового давления, так как возможности повышения плотности за счет этого фактора довольно ограничены. Для описания значения выдержки при конечном давлении А. С. Бережным предложено выражение

$$P_{\tau} = P_0 - A \cdot \lg(B\tau + 1),$$

где P_{τ} — пористость прессовки после времени выдержки τ ; P_0 — ее пористость после прессования с тем же давлением, но без выдержки; A и B — постоянные для данной массы.

Проверка этого уравнения на некоторых массах в технологии огнеупоров дала удовлетворительное совпадение при величине τ до 8–10 с. Дальнейшая выдержка практически бесполезна, т. е. сжатие при данном давлении доходит до равновесия, хотя по данному выражению оно должно продолжаться безгранично (с убывающей скоростью).

Прессование на многих промышленных прессах осуществляют без существенной выдержки при конечном давлении. Практически регулируемым переменным фактором часто является общая длительность цикла, вместе с которой меняется скорость нарастания давления. Значение этой скорости аналитически не выражено, но известно, что замедленное сжатие действует в таком же направлении, что и выдержка. Поэтому при прессовании на быстродействующих прессах (обычно механических) для получения аналогичной плотности требуется большее давление, чем на медленнодействующих (преимущественно гидравлических).

Содержание временной связки в порошке значительно влияет на процесс прессования и конечную плотность полуфабриката. Пленки воды или другой связки уменьшают трение между минеральными частицами и облегчают процесс уплотнения. Поэтому в более влажных массах начальные стадии сжатия протекают интенсивнее и при низких давлениях достигается пониженная пористость. Однако при повышении содержания жидкой связки процесс уплотнения лимитируется ее объемом и предельная плотность, соответствующая выражению, снижается.

Для каждого давления прессования оптимальное уплотнение (т. е. минимальная пористость) достигается при соответствующей оптимальной влажности. Чем выше используемое давление, тем ниже оптимальная влажность, и наоборот, чем ниже влажность, тем более высокое давление необходимо применить для достижения предельной (критической) плотности. Дальнейшее повышение давления на плотность уже не влияет.

Подобные закономерности, наблюдаемые для многих типов керамических масс, фактически лежат в основе подбора важнейших параметров технологии прессования, т. е. содержания связки и давления.

Прессовочные свойства порошков можно регулировать, изменяя не только содержание временной связки, но и ее состав, в частности путем введения в связку добавок поверхностно-активных веществ. Один из основных эффектов, вызываемых добавками ПАВ, — снижение прочности агрегатов минеральных частиц, что облегчает их разрушение на контактах и способствует лучшей упаковке сжимаемой системы. Другой возможный эффект от введения ПАВ — улучшение смачивания частиц, что снижает внутреннее и внешнее трение в системе.

Гидрофобизирующие ПАВ снижают упругое расширение после снятия прессующего давления, так как гидрофобизация поверхности зерен устраняет расклинивающий эффект воды, вытесненной в поры прессовки.

Отпрессованный полуфабрикат имеет по объему неодинаковую плотность, что свидетельствует о неравномерности удельного давления на различных участках прессовки.

Распределение давления и плотности в теле прессованного полуфабриката зависит от ряда факторов. Следует различать две основные причины неравноплотности:

1) потери давления, обусловленные усилиями, расходуемыми на преодоление внешнего трения массы о стенки пресс-формы. Этот фактор действует всегда в той или иной степени и является основным для неравноплотности, возникающей в изделиях с «равновысотным» сечением (рис. 28, *а–в*);

2) неодинаковый коэффициент сжатия по отдельным участ-

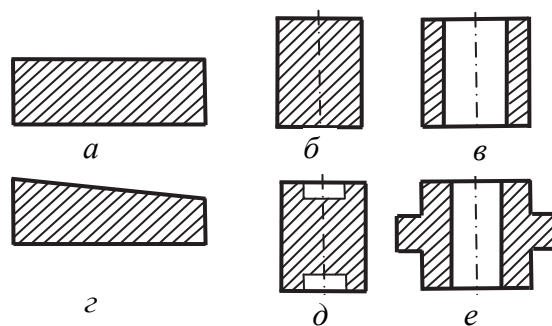


Рис. 28. Примеры прессовок с равновысотными (*а–в*) и неравновысотными (*г–е*) сечениями

кам прессовок, обусловленный их неравновысотным сечением (рис. 28, *з–е*) либо неравномерностью засыпки пресс-формы порошком.

Рассмотрим сначала первую причину. Если изделие прессуется одним подвижным штампом, при втором неподвижном, то масса при прессовании сдвигается только в одном направлении, а силы трения действуют в обратном. Условия равновесия прессовки заключаются в том, что общее прессовое усилие $P_{общ1}$, приложенное со стороны подвижного штампа, уравновешивается частично реакцией неподвижного штампа $P_{общ2}$ и возникающими усилиями трения T (рис. 29). Вследствие действия сил трения по всей боковой поверхности прессовки величина общего усилия по ее высоте постепенно падает от величины $P_{общ1}$ до $P_{общ2}$. Соответственно снижается от слоя к слою и среднее удельное давление (условие равновесия $P_{общ1} = P_{общ2} + T$).

Для анализа процесса используют понятие «коэффициент бокового давления ξ », понимая под этим отношение удельного давления массы на стенку формы к приложенному удельному давлению в том же слое. Значения ξ для керамических пресс-порошков лежат обычно в пределах 0,4–0,8, а коэффициент трения о стенки формы, обозначаемый f , в пределах 0,2–0,7.

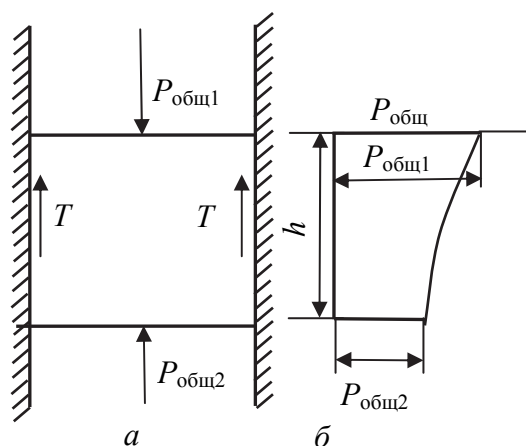


Рис. 29. Падение прессового усилия под влиянием сил трения о стенки пресс-формы:

- a — внешние усилия, приложенные к прессовке;
- $P_{общ1}$ — давление подвижного пуансона;
- $P_{общ2}$ — противодействие неподвижного пуансона;
- T — силы трения о стенки пресс-формы;
- b — эпюра падения прессового усилия

Процесс одностороннего прессования можно выразить следующим уравнением:

$$P_h = P_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \zeta \cdot f \cdot \frac{h}{R_r}\right),$$

где P_h — давление у неподвижного штампа при толщине прессовки h или в общем случае на глубине h ; P_0 — удельное давление у прессующего штампа; R_r — гидравлический радиус сечения прессовки, т. е. отношение удвоенной площади сечения к его периметру*.

Выведенное уравнение полностью подтверждается измерениями давления. В случае равномерного двустороннего прессования (т. е. при одинаковом встречном перемещении штампов) давление снижается с каждой стороны до средней плоскости прессовки. Для подсчета величины максимальных потерь давления следует в вышеуказанном выражении принимать в показателе степени экспоненты значение $h/2$ (вместо h).

О фактических относительных перепадах давления (значения $(P_0 - P_h) / P_0$ 100%) при прессовании некоторых типичных керамических изделий можно судить по данным табл. 33.

Таблица 33

Относительные перепады давлений, %

Изделие	h / R_r	Прессование	
		одностороннее	двустороннее
Кирпич:	0,75		
керамический (строительный)		25–40	15–25
шамотный		30–45	20–30
динасовый		40–50	25–35
Плитка для полов	0,2	10	–

Важно то, что величина перепадов и, следовательно, возможность прессования доброкачественных изделий зависят не от их абсолютной высоты, а от соотношения h / R_r , которое следует рассматривать как «фактор формы». При менее благоприятном факторе формы (т. е. больших значениях h / R_r) потери на трение увеличиваются и перепады могут стать еще намного выше, чем указано в табл. 33.

Закономерность распределения плотности по высоте прессовок должна приблизительно соответствовать выражению:

$$\Pi_h = \Pi_0 + c \cdot h / R_r, \%$$

*Гидравлический радиус R_r характеризует линейные размеры сечения применительно к процессам внешнего трения. Для круглого сечения он равен радиусу окружности.

где индексы 0 и h указывают на значение пористости у прессующего штампа или на глубине h , а величина c является постоянной, характеризующей свойства данной массы.

Это выражение также подтверждено экспериментально. Из линейной зависимости следует, в частности, что при равномерном двустороннем прессовании перепады пористости должны уменьшаться вдвое. Аналогичная линейная зависимость показана и для падения плотности ρ по высоте прессовок.

Величину c (%) называют «коэффициентом пропрессовываемости», так как она характеризует способность данной массы к «пропрессовке», т. е. получению удовлетворительной равноплотности по высоте изделия. Чем величина c меньше, тем лучше пропрессовывается данный материал. Значения c лежат обычно в пределах от 0,5 до 3. Они приближаются к нижнему пределу для относительно пластичных пресс-порошков с повышенным содержанием технологической связки. Поэтому для прессования изделий с неблагоприятной формой следует задавать повышенное содержание временной связки.

Неравномерность распределения давления и плотности наблюдается не только по высоте прессовки, но и по ее «горизонтальному» сечению. Так как потери давления вызываются трением о стенки, то влияние этого фактора в центральных частях сечения прессовки заметно затухает. Перепады плотности оказываются наибольшими в периферийных участках изделия и наименьшими — в центральных. В соответствии с этим наиболее уплотненной частью прессовки оказывается периферийная часть слоя, прилегающего к прессующему штампу, а наиболее слабо спрессованной — та же часть слоя у неподвижного штампа. Пример распределения пористости в прямоугольной прессовке (хромито-периклазовой) приведен на рис. 30.

Факторы, способствующие выравниванию плотности по высоте прессовок, т. е. пластификация материала, двустороннее прессование и др., оказывают благоприятное влияние на равномерность уплотнения по их горизонтальному сечению.

Величина прессового давления не оказывает определяющего влияния на равномерность уплотнения неравновысотных изделий, прессуемых из масс с небольшим содержанием технологической связки. В то же время пластификация массы увеличивает ее способность к перераспределению, сопровождаемому выравниванием плотности.

Двустороннее прессование требует довольно сложных конструктивных решений механизмов и оснастки, позволяющих прессовать неравновысотные изделия с выравниванием коэффициентов сжатия во всем их объеме.

В настоящее время этот вид прессования признают необходимым при изготовлении почти всех изделий, за исключением сравнительно тонких плиток, для которых перепады давления и плотности по высоте не имеют практического значения. Широко распространенным способом двустороннего прессования является применение подвижных («плавающих») форм. Этот способ (рис. 31) основан на использовании сил трения, возникающих между прессуемым материалом и стенками формы при сжатии одним подвижным штампом. Действующие на пресс-форму силы трения надвигают ее на неподвижный нижний штамп, создавая тем самым двустороннее сжатие массы.



Рис. 30. Распределение пористости по высоте:

1 — на угловых участках; 2 — на середине боковых; 3 — в центральной области

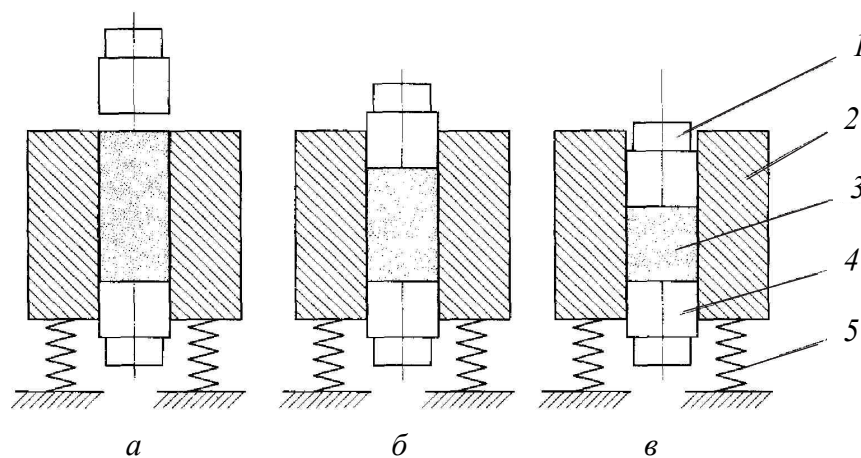


Рис. 31. Схема двустороннего прессования с подвижной («плавающей») формой:

а — засыпанная форма; б — начало сдвига формы;
 в — конец сжатия; 1 — прессующий пуансон;
 2 — подвижная форма; 3 — прессуемая масса;
 4 — неподвижный пуансон; 5 — пружины

Преимуществом данного способа является упрощение конструкции пресса: становится ненужным использование двух точно скоор-

динированных прессующих механизмов. Кроме того, смещение подвижной формы и ее положение в каждый момент целиком определяются силами трения. В результате двустороннее уплотнение становится саморегулирующимся процессом и при правильном подборе усилий пружин (или (в мощных прессах) гидравлических домкратов), поддерживающих форму, обеспечивается практически одинаковое уплотнение со стороны подвижного и неподвижного штампов.

Перепрессовка — характерный дефект полуфабриката, связанный, как указано выше, с его упругим расширением.

Однако между величиной упругих сил в сжатом материале, степенью упругого расширения и появлением перепрессовочных трещин нет однозначной прямой зависимости, так как при различных физико-механических свойствах прессовка может выдерживать большие или меньшие напряжения и деформации без разрывов сплошности.

Кроме того, трещины могут обуславливаться не только внутренними факторами, вызывающими упругое расширение, но и внешними усилиями, действующими на прессовку после снятия прессующего давления. Так, если пресс-форма является недостаточно жесткой и ее стенки испытывают значительные упругие деформации под влиянием бокового давления прессуемой массы, то при снятии прессующего давления ее поперечное сокращение как бы раздавливает образец, вызывая появление трещин. Аналогичное действие могут вызывать большие усилия внешнего трения, возникающие при выталкивании, неравномерный износ стенок формы и штампов, их несоосность и т. д. Таким образом, жесткость и хорошее состояние оснастки для прессования являются важным условием получения бездефектного полуфабриката.

Вместе с тем чтобы избежать перепрессовки, необходимо рациональное сочетание целого ряда технологических условий.

1. Подбор оптимальной влажности массы. Излишне высокое содержание связки увеличивает давление запрессованного воздуха, особенно если режим прессования не благоприятствует его эвакуации. Недостаток жидкой связки в порошке может снижать эластичность прессовки и также вызвать появление трещин.

2. Подбор зернового состава массы и пресс-порошка. Мелкозернистые массы имеют повышенное упругое расширение и более подвержены перепрессовке. Гранулирование порошка способствует ее устранению.

3. Правильный подбор прессующего давления и возможность его регулирования в зависимости от колебаний в свойствах массы.

4. Прессование с паузами («ступенчатое») является важнейшим приемом для устранения перепрессовки, и его широко используют в

производстве почти всех видов прессованных керамических изделий. Практически чаще всего достаточно эффективно двухступенчатое прессование, т. е. с одной паузой; реже используют трехступенчатое и в отдельных случаях даже многоступенчатое.

Смысл ступенчатого прессования в том, что паузы способствуют как релаксации упругих напряжений, так и выходу воздуха из частично спрессованной массы. Для облегчения выхода воздуха нужно, чтобы пауза не сводилась только к приостановке нарастания давления, а сопровождалась отводом прессующего штампа с освобождением поверхности сжатой прессовки. Предел давления до первой паузы должен быть таким, чтобы не вызвать чрезмерного снижения воздухопроницаемости сжатого материала. При двухступенчатом сжатии промежуточное («первичное») давление составляет обычно 25–30% конечного; в ряде случаев целесообразна и значительно меньшая величина первичного давления.

5. Прессование с вакуумированием порошка, засыпанного в пресс-форму. Несмотря на сравнительную техническую сложность этого способа обезвоздушивания, он нашел практическое применение в некоторых производствах, особенно при изготовлении массивных высокоплотных огнеупорных изделий. Однако в большинстве массовых производств удается достигнуть удовлетворительных результатов более простым способом ступенчатого сжатия.

8.2.3. Специальные виды прессования

Для обеспечения равноплотности изделий, характеризующихся сложностью формы, разнотолщинностью в настоящее время используют специальные виды прессования порошкообразных масс.

Гидростатическое (или «изостатическое») прессование осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под всесторонним давлением жидкости. Этот метод позволяет наиболее полно устранить перепады давления и плотности в теле прессованного полуфабриката, что представляется особенно ценным в производстве полых изделий неблагоприятной конфигурации (например, трубы), высоковольтных изоляторов и конденсаторов некоторых типов, различных чехлов, тиглей, стекловаренных горшков и т. д.

Конструкции установок, применяемых для гидростатического прессования, разнообразны. На рис. 32 изображена схема одной из установок. Порядок ее работы следующий. Изолированное пространство внутри камеры б соединяют с вакуумной сетью 8, и атмо-

сферное давление прижимает резиновую форму 3 к перфорированному каркасу 5. Затем в форму со вставленным сердечником 2, предназначенным для оформления внутренней полости изделия, засыпают пресс-порошок 4. Вибрация площадки 7 способствует равномерности заполнения формы. Затем форму закрывают крышкой 1 с уплотнением. После вакуумирования порошка его всесторонне обжимают (прессуют) путем нагнетания воды в камеру, предварительно отключенную от вакуумной сети. Затем после снятия давления, спуска воды и отключения внутреннего пространства резиновой формы от вакуума крышку снимают и полу прессовку извлекают.

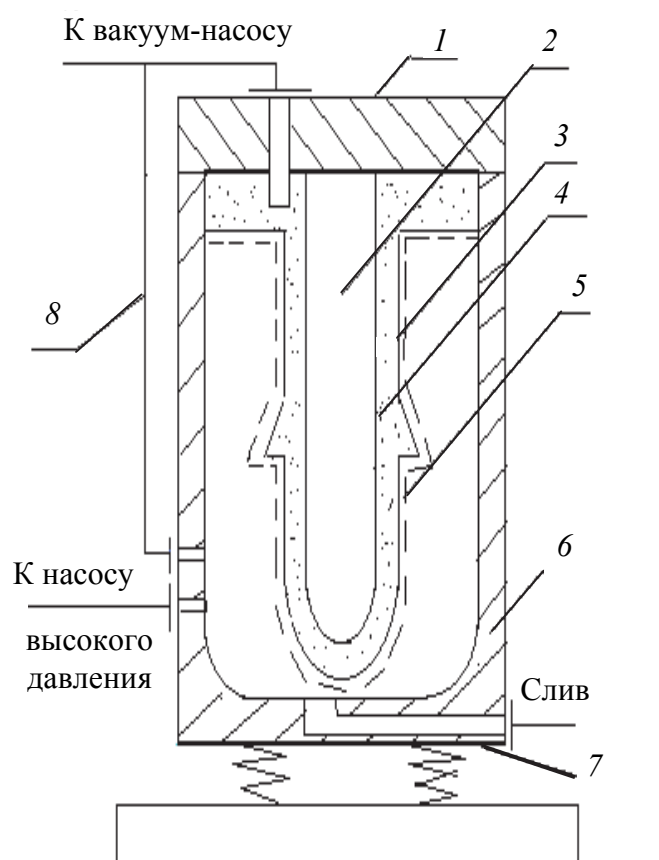


Рис. 32. Схема установки для гидростатического прессования высоковольтного конденсатора:

- 1 — крышка; 2 — сердечник; 3 — эластичная оболочка;
- 4 — зона засыпки пресс-порошка;
- 5 — каркас-ограничитель; 6 — камера;
- 7 — вибрационная площадка;
- 8 — трубы к вакуумному насосу

При гидростатическом прессовании равномерность давления на всю поверхность пресс-порошка обеспечивается его передачей через жидкость и эластичную форму. Практически отсутствуют и потери на трение о форму, а следовательно, и перепады плотности между участками прессовки. Применение вакуумирования определяется тем, что при сжатии пресс-порошка внутри резиновой формы воздух не может быть удален обычным вытеснением. Несмотря на сравнительную сложность оборудования для гидростатического прессования порошков при высоких давлениях, этот метод является весьма перспективным и находит все более широкое применение в ряде производств.

Квазиизостатическое прессование проводят на воздухе. Роль рабочей среды, передающей давление, выполняет толстостенная эластичная оболочка, которая ведет себя подобно несжимаемой жидкости, что обеспечивает всестороннее нагружение заготовки (рис. 33) и придает ей требуемую форму. При этом виде прессования отпадает необходимость в аппаратах, работающих при высоких давлениях, и может быть использован гидравлический пресс.

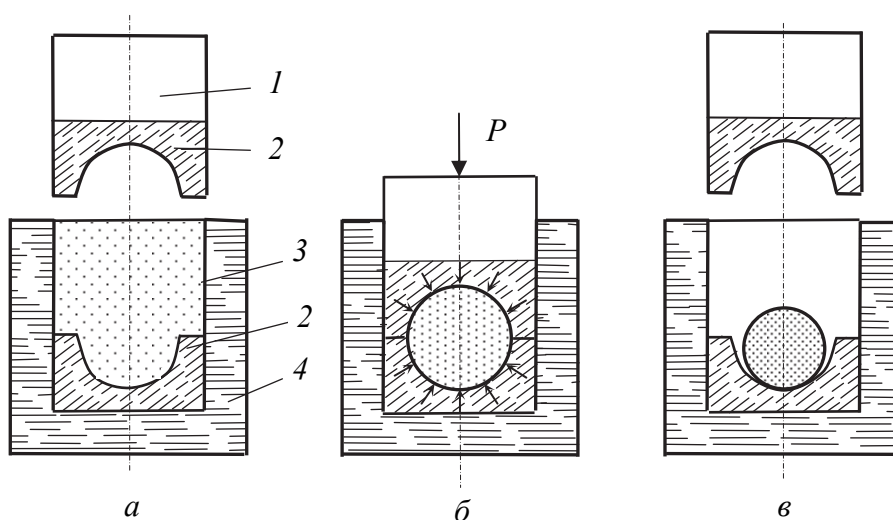


Рис. 33. Схема квазиизостатического прессования сферической заготовки:

а — загрузка пресс-формы; *б* — стадия прессования;

в — возврат пуансона в исходное положение;

1 — металлический штамп; *2* — эластичные пресс-буферы;

3 — пресс-порошок; *4* — матрица

Вибрационное уплотнение является широко распространенным способом, особенно в технологии бетона. Вибрация резко снижает внутреннее и внешнее трение в материалах, частично дезагрегирует их и тем самым облегчает плотную укладку. В последнее время активно

разрабатывается этот способ и начато его промышленное освоение в технологии керамики и огнеупоров. При этом преследуется цель:

а) устранить необходимость применения мощных и тяжелых прессов, особенно для получения высокоплотных прессовок больших размеров;

б) устранить упругое расширение и его отрицательные последствия;

в) уменьшить степень неравноплотности полуфабриката, в особенности при сложной и неблагоприятной конфигурации изделий.

Возможен процесс виброуплотнения без давления или при минимальных усилиях (в пределах $\sim 0,1$ МПа), создаваемых «пригрузом», помещаемым на поверхность уплотняемого материала. Однако такой процесс протекает эффективно только для систем с повышенной влажностью, которая тем самым является препятствием для получения высокоплотного полуфабриката. Для масс, в которых содержание связки соответствует обычным значениям для керамических пресс-порошков, обеспечить эффективное уплотнение без повышения нагрузки нельзя.

Достигнуть высокой плотности полуфабриката во многих случаях можно при сочетании интенсивной вибрации со сравнительно небольшими прессовыми усилиями в пределах до 1,0–1,5 МПа. Для получения хороших результатов важно подобрать рациональное сочетание ряда факторов: подходящего режима вибрации (который может отличаться от обычных гармонических колебаний), частоты и амплитуды колебаний и величины удельного статического давления. В зависимости от типа масс, формы и размеров изделий требуемое сочетание этих параметров существенно меняется.

В керамической технологии вибрационное уплотнение наиболее перспективно для безглинистых и негранулированных полифракционных порошков, оно протекает в основном за счет упаковки зерен без их существенной деформации и разрушения.

Типовым оборудованием для вибрационных способов формования керамических изделий наша промышленность пока не располагает.

8.3. Формование из пластичных масс

Изготовление полуфабриката из пластичных масс является самым старым и до сих пор весьма распространенным способом керамической технологии.

Процессы пластического формования издавна основывались на использовании соответствующего природного сырья — глин и каолинов, образующих при увлажнении водой тестообразные массы, способные к пластическому течению, т. е. к изменению формы без разрыва сплошности под влиянием приложенных внешних сил и к ее сохранению после снятия этих усилий.

В керамической технологии и теперь продолжают очень широко использовать указанные виды природного сырья. Кроме того, все большее применение находят бентониты, т. е. породы, состоящие в основном из наиболее гидрофильных и высокодисперсных частиц глинистого минерала монтмориллонита. Бентониты, добавляемые даже в малых количествах, значительно улучшают формовочные свойства композиций, в составе которых преобладают непластичные минеральные компоненты.

Однако в массах, предназначенных для производства многих видов огнеупоров и технической керамики, присутствие любых глинистых материалов даже в небольших количествах является недопустимым. Поэтому в технологии пластического формования часто используют безглинистые массы, пластифицированные различными органическими связующими.

В основе процессов пластического формования систем, состоящих из высокодисперсных минеральных частиц и пластифицирующих жидкостей (или суспензий, эмульсий, гелей), лежит целый комплекс весьма сложных физико-химических явлений. Несмотря на большое число выполненных исследований, теоретические основы этих процессов, а также методы оценки формовочных свойств разработаны еще далеко не достаточно. В самом подходе к определению понятий «пластичность» дисперсных систем, к количественной оценке их реологических свойств и к изучению реальных процессов формования имеются большие расхождения между отдельными группами исследователей.

8.3.1. Основные понятия теории пластичности дисперсных систем

Пластичные формовочные массы рассматривают в современном представлении как высококонцентрированные суспензии дисперсных минеральных частиц.

Объемное содержание дисперсионной среды или жидкой связки L в пластичных керамических массах составляет от 30–35 до ~50%.

Для масс на основе глинистого сырья весовое содержание связки W при различных способах пластического формования может лежать в пределах от 15 до 25%.

Многие дисперсные системы, состоящие в основном из твердой и жидкой фаз, обладают способностью образовывать сплошные связанные структуры, т. е. пространственные сетки, обусловленные силами сцепления атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц, вплоть до более крупных обломков твердых тел. По своим физико-механическим свойствам (прочность, упругость, вязкость, пластичность, время релаксации) такие структурированные системы занимают промежуточное положение между твердыми телами и жидкостями, приближаясь в своем поведении к первым или вторым в зависимости от степени развития структуры и характера внешних механических воздействий.

Физико-химическая механика дисперсных систем — научная область, разработанная главным образом акад. Ребиндером П. А. и его школой, различает коагуляционные и конденсационные структуры.

Пластичные формовочные массы относятся к коагуляционным структурам, т. е. таким, в которых взаимодействие между твердыми частицами (за счет ван-дер-ваальсовых и электростатических сил) осуществляется практически полностью через разделяющие их прослойки жидкости. Важной особенностью коагуляционных структур является их тиксотропность, т. е. способность к обратимому восстановлению после механического разрушения.

В отличие от этого конденсационные структуры образуются в результате сил взаимодействия при непосредственном контакте твердых частиц (т. е. отсутствия жидких прослоек в местах контакта). Конденсационные структуры могут обладать более высокой прочностью, чем коагуляционные, однако при достаточно интенсивных механических воздействиях их разрушение носит хрупкий и необратимый характер. При удалении жидкой связки из формовочных масс или полуфабриката их структура превращается из коагуляционной в конденсационную.

Наличие в коагуляционных структурах между твердыми частицами подвижных связей, действующих через прослойки жидкости, и обуславливает пластичность этих структур, позволяя деформировать тело без разрушения и сохранять приобретенную форму после того, как воздействие внешних сил прекращается или уменьшается до величины, меньшей, чем предел текучести.

Пластичность керамических масс на основе глин и каолинов обуславливается их способностью образовывать при взаимодействии с

водой гидратные оболочки особой структуры, с ориентацией молекул воды и аномально высокой вязкостью. По мере удаления от твердой поверхности молекулы постепенно теряют ориентировку; за мономолекулярным адсорбционным слоем следует так называемая рыхлосвязанная, а затем и свободная вода, свойства которой не изменены.

В пластичных керамических массах иного минерального состава более или менее аналогичные физико-химические явления и пластические свойства также могут быть обеспечены при соответствующем подборе пластификатора и полном смачивании минеральных частиц.

Пластичные дисперсные системы характеризуются достаточно ясно выраженным «пределом текучести» P_k . Если на них действуют напряжения сдвига меньше, чем предел текучести, то имеет место лишь крайне медленное течение (ползучесть) с постоянной и предельно большой эффективной вязкостью η_0 , практически без заметного изменения равновесной структуры. При превышении предела текучести наблюдается снижение эффективной вязкости вследствие наступающего разрушения структуры. При дальнейшем повышении напряжения и скорости течения степень разрушения структуры увеличивается и эффективная вязкость понижается вплоть до минимального значения η_m , соответствующего полностью разрушенной структуре (рис. 34). Полное разрушение структуры соответствует определенному значению напряжения сдвига $P_{пр}$. Значение и действие пространственной решетки (или «твердообразность тела») выражены тем резче, чем больше разность между η_0 и η_m и чем выше предел текучести P_k .

К пластичным системам применимо уравнение Шведова — Бингама, устанавливающее связь между действующим напряжением P и скоростью деформации сдвига $d\varepsilon / d\tau$, причем для характеристики поведения системы вводят понятие «пластическая вязкость» $\eta_{п}$:

$$P = P_k + \eta_{п} \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau}$$

Следовательно, в отличие от эффективной вязкости η , всегда выражаемой как отношение $P / (d\varepsilon / d\tau)$ и сильно меняющейся в пластичных телах в зависимости от

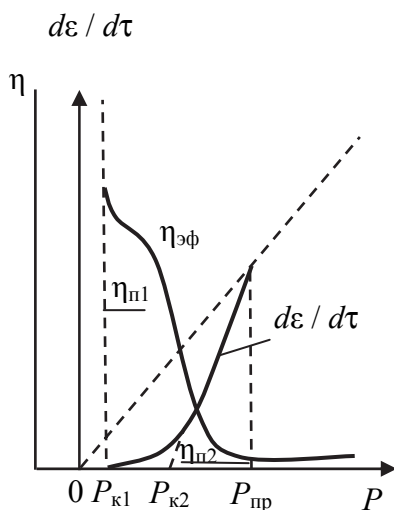


Рис. 34. Зависимость скорости деформации $d\varepsilon / d\tau$, вязкости η от приложенного напряжения сдвига P

величины приложенного напряжения, пластическая вязкость выражается отношением $(P - P_k) / (d\varepsilon / d\tau)$, а ее значения остаются практически постоянными в достаточно широких интервалах напряжения и скоростей пластического течения.

Различают значения статического предела текучести $P_{к1}$ и динамического $P_{к2}$ (рис. 34), и в зависимости от этого наибольшее значение пластической вязкости

$$\eta_{п1} = \frac{P - P_{к1}}{d\varepsilon / d\tau}$$

и наименьшее

$$\eta_{п2} = \frac{P - P_{к2}}{d\varepsilon / d\tau}.$$

Первая пластическая вязкость соответствует течению в практически мало разрушенных структурах, когда P лишь немного превышает $P_{к1}$, а второе — течению при значительном разрушении ($P_{к2} < P < P_{пр}$)*.

Снижение значений $\eta_{п}$ облегчает процессы пластической деформации, повышая их скорость при одних и тех же приложенных внешних усилиях. Увеличение значений P_k повышает способность пластичного материала сохранять заданную форму, устраняя опасность деформации под действием собственного веса, случайных внешних нагрузок и т. д.

Поэтому, по Воларовичу, можно характеризовать пластические свойства коэффициентом (индексом пластичности):

$$П_{л} = \frac{P_k}{\eta_{п}}.$$

В соответствии с двумя значениями предела текучести (статическое и динамическое) и двумя значениями пластической вязкости ($\eta_{п1}$ и $\eta_{п2}$) следует применять и два значения коэффициента — $П_{л1}$ и $П_{л2}$.

Значения предела текучести для типичных керамических масс пластического формования составляют: $P_{к1}$ — порядка 0,1–0,7 МПа, $P_{к2}$ — в несколько раз выше. Пластическая вязкость $\eta_{п1}$ — порядка $(0,5–2,0) \cdot 10^9$ Па·с; пластичность $П_{л1}$ — $(2–6) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Приведенные показатели далеко не исчерпывают характеристику реологических свойств керамических масс. Для их оценки используют еще целый ряд

*Аналогичные характеристики (но при одном значении P_k) применимы и для жидкотекучих керамических суспензий — литейных шликеров. Однако для них вследствие значительно меньшей величины P_k расхождения между бингамовской и эффективной вязкостью сравнительно малосущественны.

методов, в том числе снятие кривых деформации во времени («реологических кривых») при приложении к материалу различных постоянных сдвигающих усилий и последующего спада деформации при разгрузке (рис. 35).

Последний метод, разработанный школой П. А. Ребиндера, позволяет установить и сопоставить характеристики мгновенно-упругой $\Delta_{уп}$, пластической $\Delta_{пл}$ и эластической $\Delta_{э}$ деформации (т. е. обратимой, но протекающей в течение значительного промежутка времени). Находят также время релаксации и некоторые другие показатели, существенные для оценки и регулирования пластических свойств керамических масс.

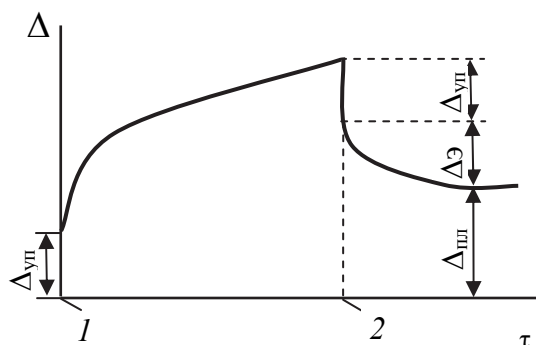


Рис. 35. Кривая развития и спада деформации Δ пластичной керамической массы во времени τ :
 1 — момент нагружения;
 2 — момент

Исследованиями, в частности, установлено, что массы, отличающиеся преобладающим развитием медленных эластических деформаций (по сравнению с величиной пластических и мгновенно-упругих), показывают положительные результаты при протяжке их на ленточных прессах и других вариантах технологии пластического формования. Исходя из выявленных закономерностей, С. П. Ничипоренко предложил систему экспериментально-расчетного подбора оптимальных составов масс на основе глинистых материалов и отощителей (применительно к производству изделий строительной керамики).

Для определения оптимальной влажности массы можно использовать кривые зависимости структурно-механических свойств (особенно пластической прочности) от влажности (рис. 36). Указанная зависимость выражается двумя прямолинейными участками: первый соответствует области последовательного развития адсорбционных пленок и гидратных оболочек, максимальному дисперсированию глинистых

частиц, что улучшает деформационные свойства массы, второй — появлению значительных количеств излишней (свободной) воды. Оптимальная влажность примерно отвечает точке начала перехода первой прямой в кривую, соединяющую ее со вторым участком.

Известны и другие способы оценки формовочных свойств глинистых масс, в том числе предложенная В. С. Фадеевой методика снятия структурно-механических характеристик в условиях всестороннего сжатия, приближающихся к процессу формования на производственных ленточных прессах.

Наконец, до сих пор используют косвенные методы оценки пластических свойств глин, которые, несмотря на свой сугубо эмпирический и условный характер, привлекают технологов простотой и доступностью для характеристики массовых проб. К их числу относится в первую очередь метод Васильева — Аттерберга, позволяющий определять так называемое «число пластичности», т. е. разность в значениях влажности, соответствующих верхнему и нижнему пределам консистенции массы, еще допускающих процесс формования.

Практические наблюдения показывают, что в большинстве случаев глины с широким интервалом формовочной влажности (т. е. с большим «числом пластичности») характеризуются и более высокими пластическими свойствами. На этом основано деление глин на пять классов пластичности со значениями «числа пластичности» (>25 — высокопластичные, 15–25 — среднепластичные, 7–15 — умереннопластичные, 3–7 — малопластичные, <3 — не дающие пластичности массы). Однако этот метод оценки пластичности не всегда применим для керамических масс разнообразных типов, а для оценки глиняного сырья должен рассматриваться как ориентировочный.

8.3.2. Методы пластического формования

Способы пластического формования, применяемые в керамической технологии, можно разбить на три основные группы.

1. Выдавливание (или «протяжка», «экструзия») массы. Выдавливаемая из корпуса пресса масса проходит через мундштук («филье-

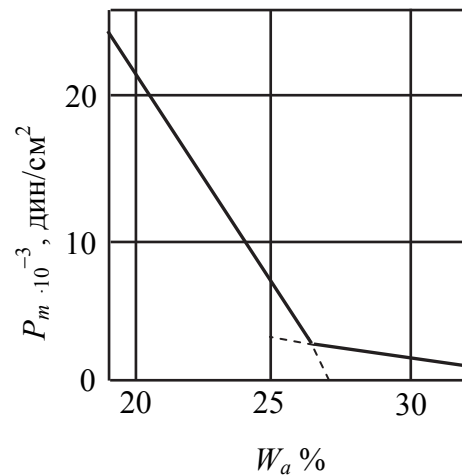


Рис. 36. Графическое определение оптимальной влажности массы

ру»), приобретает заданное сечение. Таким способом получают прямоугольные брусья (сплошные или с продольными полостями), цилиндрические стержни, трубки и т. д., нарезаемые затем на изделия необходимого размера. Однако во многих случаях при этом получают еще не полуфабрикат требуемой конфигурации, а только заготовки для последующих процессов пластического формования или для обработки резанием (обточки, оправки). Этот способ — с получением оформленного полуфабриката или заготовок — применяют практически во всех разнообразных керамических производствах, использующих пластичные массы.

2. Допрессовка (или штемпельное прессование, штампование) заключается в дополнительном обжати заготовки, помещенной в форму, при поступательном движении прессующего штампея. Применяют ее в производстве некоторых видов изделий в основном из грубозернистых масс (шамотные огнеупоры пластического формования, капсулы, кислотоупорный кирпич, черепица).

3. Раскатка в тела вращения, основанная на постепенной деформации вращающейся заготовки при нажиме на нее формующего органа (шаблона, ролика, пуансона и т. д.). Применяют ее, прежде всего, при формовании тонкостенных изделий из фарфора и фаянса (тарелки, блюда, чашки и т. д.), а также для формования некоторых видов фарфоровых изоляторов.

Формование методом протяжки или выдавливания осуществляют на шнековых или на поршневых прессах. Основным достоинством шнековых прессов является непрерывный характер процесса, обусловливаемый подачей массы шнеком.

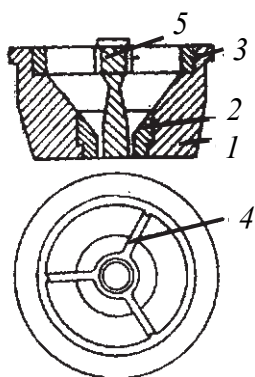


Рис. 37. Схема мундштука для вертикальной протяжки небольших трубок:
1 — корпус; 2 — фильера;
3 — втулка со спицами;
4 — спицы; 5 — сердечник

Поршневые прессы требуют периодической остановки с отводом поршня и закладкой массы в цилиндр прессы, что снижает их производительность. Однако по сравнению со шнековыми прессами они имеют и некоторые преимущества: в них устраняются дефекты структуры (кольцевая свилеватость и др.), связанные с подачей массы вращающимися лопастями. Кроме того, на поршневых прессах можно создать значительно большие давления в массе. Они могут достигать десятков мегапаскалей, тогда как в шнековых прессах давление обычно не превышает 0,5–1,0 МПа.

Шнековые прессы (обычно называемые «ленточными») применяют для изготовления почти всех массовых видов изделий пластическим формованием в строительной, тонкой керамике и в огнеупорной промышленности. Поршневые прессы используют лишь для изготовления отдельных видов технической керамики, когда масштабы производства невелики, используемые безглинистые массы являются сравнительно трудноформуемыми, а требования, предъявляемые к однородности и плотности строения полуфабриката, весьма высокими.

Различают также горизонтальную и вертикальную протяжку изделий: первую применяют почти для всех видов сплошных, массивных изделий, вторую — часто используют для формования полых изделий с относительно тонкими стенками с тем, чтобы собственный вес висящей трубки препятствовал ее искривлению при недостаточно равномерном выходе массы из мундштука. В то же время при вертикальной протяжке не возникают поперечные деформации (сминание). Схема мундштука (фильеры) для вертикальной протяжки небольших трубок показана на рис. 37. Однако при высоком качестве масс, совершенных конструкциях прессующих и транспортных устройств трубы многих типов успешно формуют и на прессах горизонтальной протяжки.

При всех способах выдавливания в формуемой массе в процессе ее движения в корпусе прессы и, в особенности, в выходной части прессы, т. е. в так называемой головке (сужающемся переходе к мундштуку) и мундштуке, возникает сложное напряженное состояние. При этом на движущуюся и деформируемую массу действуют продольное давление, создаваемое нагнетающими лопастями или поршнем, реакции стенок (т. е. усилия, противоположные боковому распылу) и тормозящие усилия, обусловленные трением о стенки. Если изделие формуют на шнековом прессе, то картина дополнительно усложняется крутящими усилиями, создаваемыми выжимными лопастями шнека и некоторой неравномерностью в подаче массы шнеком (по сечению).

По рис. 38 можно представить характер деформаций и движения отдельных слоев массы в выходной части прессы. Центральная часть массы движется с большей скоростью, чем внешняя, ее слои изгибаются и между ними возникают значительные напряжения сдвига.

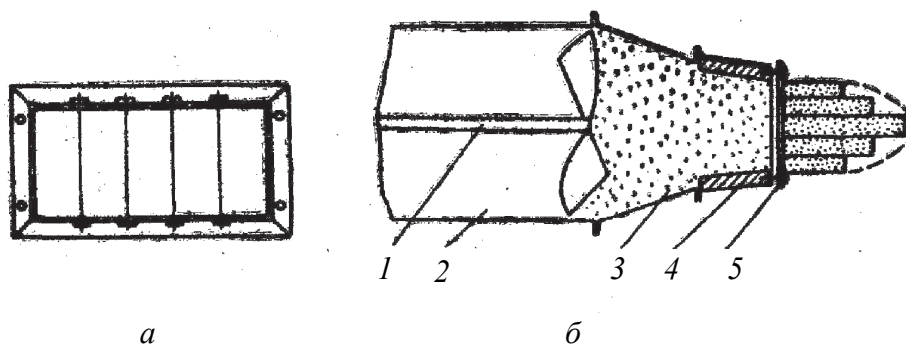


Рис. 38. Характер движения массы в выходной части ленточного пресса:

a — рамка для резки бруса; *б* — движение лент разрезанного бруса при его выходе из мундштука пресса: 1 — шнековый вал; 2 — корпус пресса; 3 — головка; 4 — мундштук; 5 — струнная рамка; 6 — пласти массы; 7 — эпюра скорости движения массы

Эти напряжения сдвига между слоями представляют наибольшую опасность: когда они превышают прочность сцепления в массе, то возникает отрыв слоев или «расслаивание» внутри ленты, выталкиваемой из пресса. Если даже видимого расслаивания нет, то различия в скорости выхода центральных и внешних слоев могут создать заметную неравноплотность (внешние слои уплотняются сильнее) и вызвать внутренние напряжения в материале, ведущие к появлению трещин на дальнейших стадиях технологического процесса (сушка, обжиг).

Предложены методы анализа и расчета процесса формирования глинистых масс на ленточных прессах, направленные на предотвращение брака, вызываемого напряжением сдвига. Однако эти методы сложны, не универсальны и применение их пока еще весьма ограничено.

К основным технологическим приемам устранения дефектов при формировании на ленточных прессах относятся: подбор оптимальной влажности масс и степени их отощения непластичными компонентами (при этом следует иметь в виду, что для процесса формирования может быть вредна не только излишняя, но и недостаточная степень отощения), хорошее вакуумирование массы, регулирование длины и конусности головки пресса в зависимости от свойств массы, обтекаемая форма выжимной лопасти шнека, специальные конструктивные меры, уменьшающие проворачивание массы.

При выдавливании возникает известная анизотропия строения полуфабриката, особенно в массах со значительным содержанием глинистых материалов, так как последние состоят преимущественно из плоских чешуйчатых частиц. Неизометричные частицы располагаются своими большими размерами преимущественно вдоль направления протяжки.

Неодинаковая степень ориентации возникает на различных участках поперечного сечения выдавливаемой массы. В некоторых случаях анизотропия (особенно неоднородность в ориентации по сечению) может оказывать заметное отрицательное влияние, вызывая брак и ухудшая качество изделий.

Допрессовка преследует цель получить полуфабрикат необходимой формы, с точными размерами, хорошей поверхностью граней и четкими углами. При этом не достигается заметного повышения плотности полуфабриката по сравнению с плотностью заготовки, полученной способом протяжки, так как пластичная масса (в особенности вакуумированная) является практически несжимаемой. Причина несжимаемости — незначительное содержание свободных («воздушных») пор и тем более пор сообщающихся, из которых воздух может быть вытеснен при обжатии. Поэтому на штемпельных прессах (чаще всего механических — рычажных или фрикционных) величина давления, необходимого только для быстрой деформации заготовки, не превышает 2–5 МПа, а устройства для регулирования давления отсутствуют.

Несжимаемость массы обуславливает два возможных варианта процесса допрессовки:

а) заготовка имеет объем, заведомо несколько больший, чем заданный объем полуфабриката. Последний является вполне постоянным, что обеспечивается неизменной кинематикой всех частей механизма прессования. Избыток массы удаляется в виде заусениц через предусмотренные зазоры между штемпелем и формой или через специальное отверстие в днище формы;

б) днище формы опирается на пружины. В этом случае избыток массы не удаляется, конечные расстояния между подвижным днищем и прессующим штемпелем и объем полуфабриката меняются в соответствии с неизбежными колебаниями объема исходной заготовки.

Для нормальной работы штемпельных прессов (особенно первого типа) важно обеспечить отсутствие больших колебаний в размерах и жесткости заготовок. Увеличение их размеров и снижение влажности не только вызывают перегрузку прессующего механизма, но и неблагоприятно отражаются на однородности внутреннего строения полуфабриката.

Чтобы избежать прилипания обжимаемых заготовок к металлической поверхности при допрессовке, применяют смазку. В других случаях (например, в производстве черепицы) штемпельное прессование нередко осуществляют в гипсовых формах.

Раскатка массы в виде заготовок круглой формы является основным методом формования посуды и основана на постепенной дефор-

мации вращающейся заготовки при воздействии формирующего органа (рис. 39). Заготовку 2 с влажностью 18–22% помещают на пористую форму 3, сообщают ей вращательное движение и постепенно прижимают к форме вращающимся в том же направлении шаблоном 1. Излишек массы после формования при необходимости срезают.

За счет разности скоростей вращения ролика и шпинделя (от 80 до 160 об/мин в зависимости от размера изделия) возникает тангенциальная разность линейной скорости заготовки и ролика, увеличивающаяся от центральной оси к краю. Абсолютная скорость вращения заготовки зависит от ее прочности на разрыв и сцепления с формой.

Для формования используют ролики из гидрофобной пластмассы или подогреваемые металлические ролики с целью уменьшения трения на границе раздела массы и ролика. Формы изготавливают из гипса, эпоксидных смол с наполнителем или из поливинилхлорида. Пластмассовые формы имеют оборачиваемость свыше 5000 циклов и позволяют сушить полуфабрикат при температуре 80–85°C.

8.4. Литье керамических полуфабрикатов из жидкотекучих масс

Среди способов формования керамических изделий литьем можно выделить три главные группы:

1) литье из водных суспензий в пористые (преимущественно гипсовые) формы. В пористой форме в процессе водоотдачи образуется («набирается») тело отливки с определенной плотностью и механической прочностью, достаточной для извлечения из формы, последующего транспортирования и сушки;

2) горячее литье из суспензий с расплавленным органическим пластификатором, осуществляемое в металлические формы. Дисперсионная среда таких суспензий (преимущественно расплавленный парафин или композиции на его основе) твер-

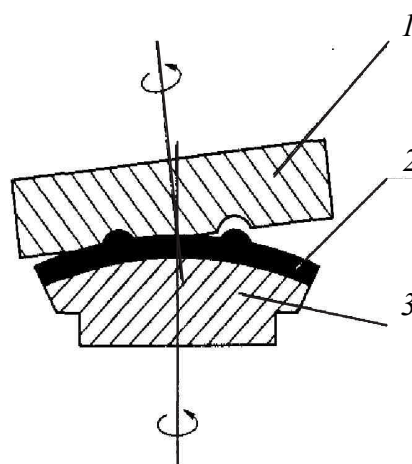


Рис. 39. Схема формования изделий раскаткой:

1 — формирующий ролик; 2 — заготовка;
3 — пористая форма

деет в результате теплоотдачи в металлическую форму, после чего из последней извлекают упрочнившуюся отливку;

3) литье тонких пленок из суспензий, содержащих связку, состоящую из высокополимерного вещества, растворенного в быстро испаряемом растворителе. Во время литья растворитель испаряется, и полимерное вещество обуславливает прочность отлитой пленки.

Указанные способы применяют в основном для формования изделий из тонкоизмельченных масс, хотя при водном литье в некоторых случаях используют глиносодержащие массы с грубозернистым отощителем. Литье из водных суспензий используют в самых различных областях керамической технологии (производство хозяйственной и строительной керамики, технической керамики и огнеупоров), а горячее и тонкопленочное литье — почти исключительно в производстве технической керамики.

Концентрированные суспензии, применяемые для всех процессов керамического литья, принято называть керамическими шликерами. Несмотря на важнейшие технологические и физико-химические различия между названными процессами, следует выделить общие требования, предъявляемые к указанным группам шликеров.

1. Однородность во всем объеме шликера (характеризуемая соотношением в нем минеральных компонентов и жидкости, а также зерновым составом минеральной части) не должна существенно нарушаться под влиянием оседания твердых частиц при его хранении и в процессе литья.

В связи с этим требование удовлетворительной агрегативной устойчивости суспензии является для керамических шликеров обязательным, так как в случае укрупнения частиц скорость их оседания резко возрастает. Однако даже в самых тонкодисперсных керамических шликерах содержатся наряду с частицами коллоидных фракций и более крупные зерна. Поэтому и при соблюдении требований агрегативной устойчивости неизбежно возникает какое-то расслаивание шликера, т. е. постепенное оседание его более крупных частиц.

В то же время следует иметь в виду, что высокая концентрация дисперсной фазы более благоприятна для предотвращения оседания сравнительно грубых фракций шликера. Взаимодействие частиц в концентрированной суспензии препятствует их свободному падению, и скорость оседания снижается во много раз по сравнению с расчетной (по закону Стокса). Практически всегда используют достаточно концентрированные шликеры с объемным соотношением $T : Ж$ при-

мерно от 1 : 2 до 2,5 : 1 и со значительным содержанием фракций размером меньше 1 мкм.

Для контроля осаждаемости используют различные методы определения поведения шликера при его хранении без перемешивания, в том числе: наблюдение за образованием видимого осадка или просветленного слоя в верхней части сосуда; определение концентрации твердой фазы и ее зернового состава в пробах, отобранных на различном уровне, и т. д. Вместе с тем при необходимости длительного хранения производственные шликеры обязательно перемешивают.

2. Хорошая текучесть шликера (т. е. низкая вязкость) при достаточно высокой концентрации дисперсной фазы. При литье водных суспензий с повышением концентрации уменьшается количество отсываемой влаги и тем самым — длительность процесса водоотдачи; при горячем литье высокая концентрация шликера снижает расход пластификатора и повышает относительную плотность полуфабриката.

Физико-химические способы воздействия на систему (шликер), обеспечивающие снижение вязкости без значительного разбавления жидкостью, принято называть «разжижением» шликера. Сущность этих способов, связанных с введением некоторых растворимых добавок в дисперсионную среду, будет рассмотрена ниже. Следует иметь в виду ряд преимуществ хорошо разжиженных некоагулирующих шликеров: они отличаются более стабильными реологическими свойствами, менее тиксотропны (т. е. мало загустевают при хранении). При литье из разжиженных водных суспензий снижается водоудерживающая способность набираемого слоя массы, что способствует получению плотного и прочного полуфабриката.

Разжижение шликеров является, как правило, обязательным приемом в технологии керамического литья.

Литье из водных шликеров применяют в двух основных вариантах: «сливной» и «наливной» способы, а также их комбинация. В обоих случаях полость пористой (гипсовой или другой) формы заливают шликером.

При сливном способе после набора на внутренней стороне формы уплотнившегося слоя массы требуемой толщины избыточный шликер выливают из формы (рис. 40, *а*). При наливном способе процесс набора уплотненной массы продолжается до тех пор, пока ею не будет заполнена вся полость формы. Значительная убыль объема шликера за счет удаления воды компенсируется его периодической доливкой или непрерывным поступлением из заранее заполненной надставки к форме, так называемой «литниковой части» (рис. 40, *б*).

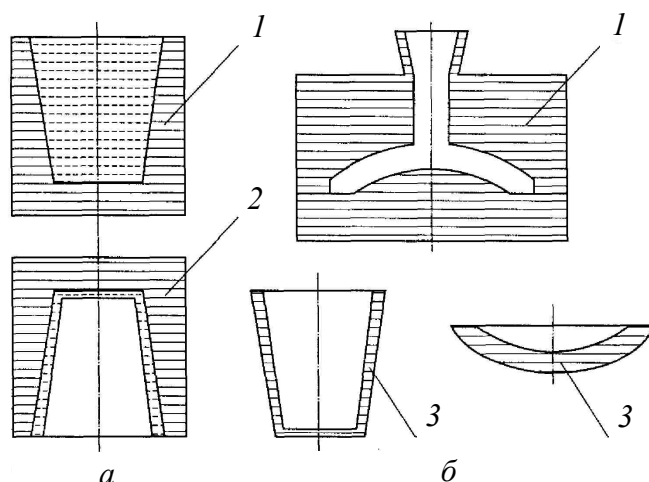


Рис. 40. Схемы способов литья из водных шликеров:
a — сливной, *б* — наливной; 1 — залитая форма;
 2 — форма, перевернутая после набора массы; 3 — изделие

Сливной способ применяют для изготовления полых тонкостенных деталей, чаще всего с толщиной стенки до 3–5 мм, наливной способ — для изготовления сплошных, а также полых толстостенных деталей. В последнем случае осуществляется двухсторонний набор стенки с отсосом воды в наружную гипсовую форму и в гипсовый сердечник.

Как при сливном, так и при наливном литье после окончания основного фильтрационного процесса диффузия воды из заготовки в форму продолжается. При снижении влажности заготовки уменьшается ее объем (усадка), что способствует отделению заготовки от формы.

Помимо гипсовых форм, для литья можно применять пористые металлокерамические или полимерные формы. Износ (старение) литейных форм в процессе их эксплуатации связан главным образом с накоплением в их порах тончайших частиц керамического материала и введенных в литейный шликер растворимых добавок.

При изготовлении ответственных крупногабаритных изделий с толстыми стенками в некоторых случаях применяют установки с перепадом давлений, что позволяет ускорить фильтрационный процесс и повысить плотность отливок. Перепад давлений можно обеспечить путем помещения пористой формы в вакуумируемую камеру либо путем подачи шликера внутрь формы под избыточным давлением.

Способ водного литья нашел применение, прежде всего, для изготовления изделий из тонкокерамических масс на основе глин и каолинов. Регулирование литейных свойств глинистых шликеров, необхо-

димое для успешного осуществления технологии литья, опирается на ионообменные и адсорбционные явления, протекающие на поверхности глинистых частиц.

Частицы глинистых минералов, т. е. в основном гидроалюмосиликатов, в водной среде способны к поверхностной диссоциации и приобретают отрицательный заряд, образуя глиняные «макроанионы». В случае чистых гидроалюмосиликатов диссоциация преимущественно имеет место в группах Al–ОН по связи водорода с кислородом. Степень ее существенно меняется в зависимости от различий в кристаллическом строении отдельных минералов и положения отдельных групп Al–ОН в их структуре.

Диссоциирующие ионы водорода могут обратимо замещаться на другие ионы. Общее количество таких ионов, выраженное в миллиэквивалентах на 100 г материала, называют величиной сорбционного комплекса или емкостью поглощения данного минерала (породы).

Емкость поглощения глинистых пород увеличивается при изменении их состава в направлении: минералы группы каолинита → гидрослюда → минералы группы монтмориллонита. Она растет и с повышением дисперсности частиц. Ее значения для типичных каолинов около 6, для пластичных огнеупорных глин примерно 15–20 и для бентонитов порядка 60–100 мг-экв.

В различных природных глинах состав сорбционного комплекса неодинаков. Однако в нем, как правило, преобладают ионы Ca^{2+} , в меньших количествах присутствуют ионы Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} и др.

На глинистых частицах имеются и участки «отрицательной адсорбции», т. е. наблюдается некоторая способность к адсорбции анионов и к анионному обмену. Однако это явление изучено в значительно меньшей степени. Анионный обмен также может влиять на литейные свойства шликеров, но обычно его роль не является определяющей. Поэтому ниже рассматриваются только явления, связанные с катионным обменом.

Введение в состав глинистых суспензий электролитов, содержащих одновалентные ионы (как правило, ионы Na^+), приводит в зависимости от их концентрации к более или менее значительному замещению состава сорбционного комплекса натрием. Степень замещения особенно увеличивается, если анионы введенного натриевого электролита способны удалять ионы кальция из раствора, связывая их в малорастворимые соединения. К таким электролитам относятся, например, сода, пирофосфат, оксалат или силикат натрия (в виде растворимых стекол с высоким модулем).

В зависимости от вида и концентрации добавленного электролита устанавливаются состав и количество ионов, адсорбированных непосредственно поверхностью глиняной частицы, а также распределение диссоциированных противоионов в диффузном слое мицеллы. Вместе со строением двойного электрического слоя мицелл меняется и величина электрокинетического потенциала (ξ -потенциала).

Замещение двухвалентных ионов кальция на одновалентные ионы натрия приводит в соответствии с законами, освещаемыми в коллоидной химии, к повышению ξ -потенциала частиц глинистой суспензии и вызывает их дефлокуляцию, являющуюся основной предпосылкой разжижения шликера, ξ -потенциал достигает максимума при увеличении концентрации ионов Na^+ в дисперсионной среде до определенного оптимума, а дальнейшее увеличение концентрации способствует сжатию двойного электрического слоя с соответствующим снижением ξ -потенциала.

В зависимости от концентрации электролита существенно меняется и соотношение в концентрированной суспензии отдельных видов воды, различающихся по степени их связи с дисперсной фазой.

Вода, введенная в глинистые суспензии, используется в трех основных направлениях:

1) на образование сольватных оболочек вокруг частиц и адсорбированных ими ионов. Такую воду, отличающуюся ориентацией молекул, повышенной плотностью, потерей растворяющей способности и другими особыми физико-химическими свойствами, называют прочносвязанной водой. Толщина ее слоя в глинистых шликерах измеряется сотнями ангстрем;

2) на образование диффузной водной оболочки, примыкающей к слою ориентированных молекул. В этой оболочке, расположенной в диффузном ионном слое, ориентация молекул постепенно уменьшается, и свойства постепенно приближаются к нормальной воде. Эту диффузную оболочку называют рыхлосвязанной водой, количество которой может меняться в широких пределах;

3) на заполнение объема между частицами. Эта неориентированная вода может быть названа «свободной» или «разжижающей».

При замещении в сорбционном комплексе ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ , обладающие большей способностью к сольватации, количество рыхлосвязанной воды сначала несколько увеличивается. Однако при дальнейшем добавлении электролита диссоциация поглощенных ионов натрия снижается, и толщина слоя рыхлосвязанной воды уменьшается с переходом части ее в свободное состояние. Если, однако,

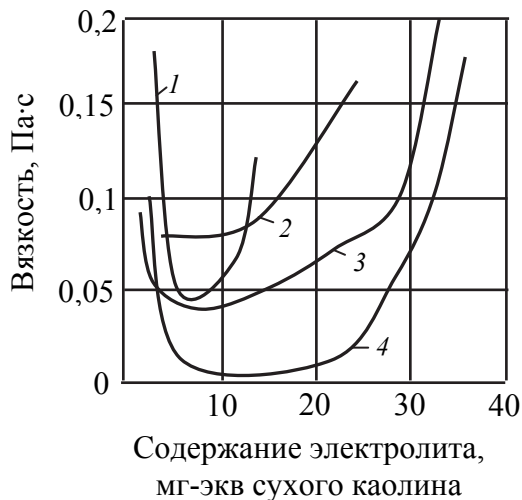


Рис. 41. Кривые разжижения каолина при влажности 48% под действием различных электролитов: 1 — NaOH; 2 — $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 3 — Na_2CO_3 ; 4 — Na_2SiO_3

продолжать вводить электролит, то снижение толщины водных оболочек и падение ξ -потенциала приведет к слипанию части в агрегаты. При этом свободная вода в значительном количестве оказывается захваченной внутри образовавшихся агрегатов (подобно впитыванию в губку) и перестает выполнять функции разжижения суспензии.

Максимальное разжижение (т. е. наименьшее значение вязкости при данной влажности) достигается, когда концентрация введенного электролита обеспечивает сочетание доста-

точного значения ξ -потенциала, отсутствие коагуляции и одновременно высокого содержания свободной воды (т. е. пониженного содержания прочно- и, в особенности, рыхлосвязанной воды).

Также и во всем интервале разжижения глиняных суспензий электролитами вязкость шликера не является однозначной функцией ξ -потенциала или количества свободной воды, но обнаруживает сложную зависимость от сочетания этих факторов. Области оптимальных концентраций электролитов определяются обычно экспериментально с построением так называемых кривых разжижения (рис. 41).

Кривые можно строить либо по абсолютным значениям вязкости (Па·с), либо по условным значениям, определяемым на вискозиметре Энглера: время истечения (с) 100 мл шликера через отверстие диаметром 6 мм. Последний способ характеристики вязкости литейных шликеров наиболее распространен в заводской практике. Применяемые для литья шликеры имеют вязкость порядка 0,1–0,2 Па·с, а время истечения находится в пределах 7–10 с.

При выборе электролитов для разжижения отдают предпочтение веществам, которые не только показывают наименьшие значения вязкости на кривой разжижения, но и обеспечивают более широкий интервал эффективного разжижения, в значительной мере устраняя вредное влияние случайных отклонений технологического процесса или колебаний в свойствах исходного сырья. Опыт показывает, что для этой цели полезно использовать комбинации электролитов,

например растворимые натриевые стекла с модулем 2,5–3 в сочетании с содой. При этом их суммарное содержание находится в пределах 0,2–0,5% (считая на массу сухого вещества шликера).

Для суждения о качестве шликера и оптимальной добавке электролита необходимо помимо вязкости шликера учитывать такие показатели, как его загустеваемость, скорость набора массы, остаточная влажность и прочность отливки, а также некоторые другие технологические характеристики (качество поверхности отливки, ее усадку и отставание от формы и т. д.).

Коэффициент загустеваемости шликера, обычно определяемый как отношение его вязкости после 30-минутной выдержки к вязкости через 30 с после перемешивания, для высококачественных тонкокерамических шликеров не должен превышать 2,0–2,2. Благоприятные показатели загустеваемости, остаточной влажности отливок и скорости набора массы наблюдаются при содержании электролита, близком к значению оптимума, найденного по кривым разжижения.

При наборе массы основное сопротивление процессу водоотдачи шликера создает набранный слой, вследствие чего скорость фильтрации и накопления осадка последовательно снижается во времени. Подобно другим фильтрационным процессам, общая продолжительность набора слоя пропорциональна не первой степени, а приблизительно квадрату его толщины. Поэтому при литье относительно массивных или толстостенных изделий время набора массы является основным фактором, лимитирующим производительность процесса и оборудования. В указанных случаях рекомендуют несколько снижать содержание электролита, даже в ущерб максимальному разжижению, так как это позволяет заметно ускорить водоотдачу шликера.

Другим способом значительного ускорения водоотдачи является набор массы при подогреве шликера и форм примерно до 35–40°C. Однако повышение температуры шликера выше 40–45°C недопустимо, так как явление тиксотропного загустевания при этом резко усиливается.

Помимо щелочных (в основном натриевых) электролитов для разжижения и стабилизации глинистых суспензий можно использовать целый ряд водорастворимых органических поверхностно-активных веществ. При введении таких защитных веществ можно снизить в несколько раз требуемую щелочность суспензии, улучшить ее фильтруемость.

Молекулы ПАВ, имея сильные полярные группы и неполярную часть (цепочку), при адсорбции ориентируются: полярные группы на-

правляются к одной фазе, а цепочки — к другой. Если адсорбция происходит на границе твердой фазы и жидкости, то достигается агрегативная устойчивость частиц и улучшаются свойства шликера. Однако в случае адсорбции на границе жидкая фаза — воздух снижается поверхностное натяжение жидкости, что может приводить к вспениванию и непригодности шликера к использованию.

Примерами водорастворимых органических веществ, пригодных для стабилизации и разжижения глинистых суспензий, могут служить некоторые отходы производства целлюлозы (сульфитно-спиртовая барда и другие соли лигнин-сульфоновых кислот); производные галловой кислоты (в экстрактах коры дуба и др.); мало изученные органические компоненты щелочных вытяжек торфа, соломы и т. д.; щелочные препараты метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы. Несмотря на ряд преимуществ подобных разжижителей, практическое их использование пока весьма ограничено, так как даже небольшие колебания в составе добавок природного происхождения вызывают непостоянство технологических свойств шликера.

Большое влияние на эффективность разжижения и свойства разжиженных шликеров оказывают многочисленные факторы, в том числе: минеральный состав глинистых компонентов, их дисперсность и состав исходного сорбционного комплекса; состав технологической воды; электролиты, введенные в каолины при их мокром обогащении (особенно коагулянты, содержащие ионы Ca^{2+}); условия приготовления шликеров, т. е. степень измельчения непластичных компонентов, интенсивность перемешивания, длительность выстаивания («созревания»). Соблюдение постоянства всех названных факторов весьма важно для технологии литья.

Литейные свойства глинистых шликеров заметно улучшаются при приготовлении их по так называемому «прессовому методу», т. е. путем фильтрпрессования и последующего распускания коржей. Достигаемый эффект связан с удалением в процессе фильтрации значительной части ионов-коагуляторов, содержащихся в сорбционном комплексе исходных глин и обогащенных каолинов.

Определенный эффект в технологии литья, т. е. устранение мелких воздушных включений в отливках и некоторое повышение их плотности, достигается путем вакуумирования приготовленного шликера. Однако ввиду невысокой вязкости шликеров большая часть попавших в них воздушных пузырьков (особенно крупных) не удерживается и самопроизвольно, т. е. даже без вакуумирования, выходит на поверхность. Вакуумирование же способствует удалению преимуще-

ственно микродисперсных газовых включений, прилипших к частицам, а также воздуха, растворенного в шликере. В данной области технологии вакуумирование пока находит ограниченное применение.

В производстве многих видов технической керамики введение глинистого компонента в шликер не допускается. Особенно распространено литье безглинистых шликеров из высокоогнеупорных оксидов и некоторых соединений (титанатов, цирконатов) для изготовления конденсаторов.

Дисперсные фазы подобных шликеров в общем отличаются от глинистых минералов менее высокой дисперсностью, меньшей адсорбционной способностью и гидрофильностью. Для получения их удовлетворительной текучести, как правило, требуется меньше воды, чем в глинистых шликерах, что указывает на относительное уменьшение количества связанной (неразжижающей) воды.

Эффективность стабилизации и разжижения безглинистых шликеров определяется прежде всего величиной создаваемого ξ -потенциала. Наиболее распространенным методом разжижения таких суспензий является регулирование значения их водородного показателя рН.

При химическом взаимодействии поверхности частиц того или иного материала с водой часть образующихся продуктов реакции переходит в дисперсионную среду и влияет тем самым на рН суспензии. Значения последней зависят от химической природы материала и интенсивности его взаимодействия с водой. Так, исходные значения рН в водных суспензиях чистых ZrO_2 и TiO_2 без введения добавок электролитов составляют 6–7, что позволяет условно назвать эти материалы «нейтральными». При меньших или больших значениях рН материалы можно назвать «кислыми» или «основными» соответственно. Для суспензий SiO_2 («кислый» материал) соответствующие значения рН составляют 4–5, для Al_2O_3 («слабоосновный» материал) — около 9, для MgO («основный» материал) — около 11. Определенные значения рН характерны и для других неорганических веществ, хотя они и считаются практически нерастворимыми.

Заряд на поверхности частиц, суспендированных в воде, образуется в результате адсорбции тех или иных ионов, а также полярных молекул воды. Если изменять в широком интервале рН некоторой суспензии путем введения в ее состав электролитов (кислых или щелочных), то чаще всего можно наблюдать две области максимального разжижения и максимальных противоположных по знаку значений ξ -потенциала; одна из них расположена в кислой среде, другая — в щелочной. В промежуточной области, где происходит перезарядка ча-

стиц, значение ξ -потенциала снижается (при переходе в некоторой точке через нуль), а вязкость суспензий сильно возрастает.

При этом условно «кислые» материалы лучше дефлокулируют при добавках щелочи, а «основные» — при добавках кислоты. Общий характер изменения вязкости и ξ -потенциала для материалов различного типа показан на рис. 42. Области максимумов ξ -потенциала и минимумов вязкости примерно совпадают.

Изменение вязкости суспензий в зависимости от их влажности и значения рН, определяемого добавками HCl и NaOH, показано на примере глинозема (рис. 43). Из графика видно наличие двух интервалов рН с удовлетворительными свойствами (так называемых «литейных интервалов»). В кислой среде создаются наиболее благоприятные условия для литья, так как литейный интервал шире, а значения вязкости при той же влажности несколько ниже. В нейтральной среде суспензия резко загустевает даже при повышенной влажности, и литье становится практически невозможным.

Значения ξ -потенциала в кислой среде являются положительными, достигая 150–200 мВ, а в щелочной — отрицательными (50–100 мВ). В первом случае положительный заряд мицелл определяется адсорбцией комплексных ионов H_3O^+ или диссоциацией оксихлорида алюминия $[(Al_2O_3 \cdot H) + Cl^-]$, образующегося при поверхностном взаимодействии Al_2O_3 с HCl. В щелочной среде отрицательный заряд определяется адсорбцией ионов OH^- . Изменения ξ -потенциала и вязкости в отдельных интервалах рН определяются адсорбционным зарядом частиц, сжатием или расширением двойного электрического слоя.

Следует отметить, что при оптимальных значениях рН в подобных суспензиях вместе с максимальной пептизацией меняются все технологические свойства шликера. Его устойчивость к оседанию при этом улучшается. Весьма важным для технологии является существенное повышение относительной плотности отливок и заметный рост их прочности, а также лучшее отставание от гипсовой формы.

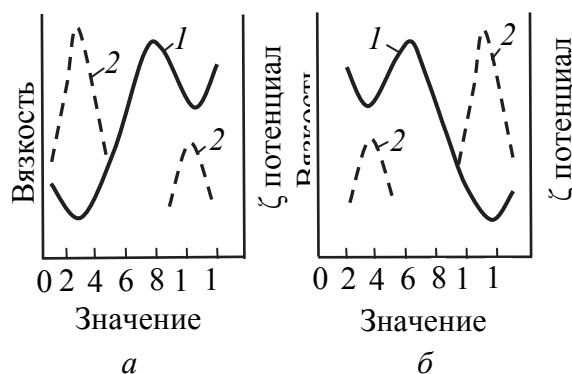


Рис. 42. Зависимость вязкости (кривая 1) и ξ -потенциала (кривая 2) шликеров от рН среды для материалов: а — основных; б — кислых

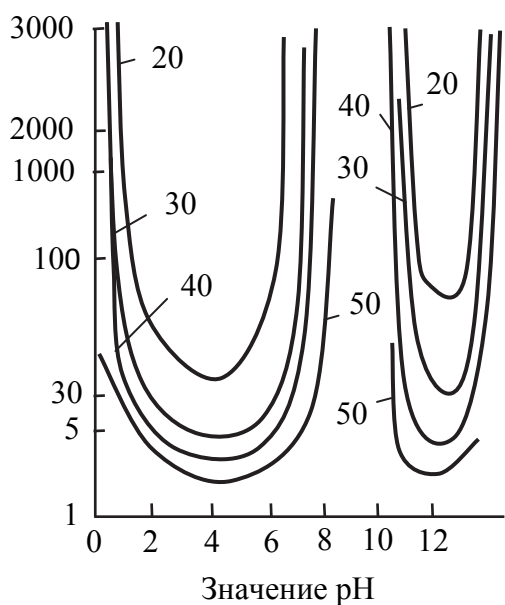


Рис. 43. Зависимость вязкости шликеров из глинозема от их pH и влажности (цифры на кривых — влажность шликера)

Одновременно снижается скорость набора слоя массы (т. е. замедляется отсасывание воды в пористую форму), что, однако, в данном случае не является отрицательным фактором, так как в отличие от глинистых суспензий скорость набора массы из безглинистых шликеров достаточно велика. Возможна даже чрезмерная нежелательная скорость, затрудняющая при сливном способе получение изделий с постоянной заданной толщиной стенки.

В большинстве случаев при литье изделий из оксидов используют кислые шликеры, подбирая в каждом случае соответ-

ствующее оптимальное значение pH. Применение щелочных шликеров, даже если их литейные свойства удовлетворительны, затрудняется нежелательностью введения оксидов щелочных металлов в керамические массы и летучестью аммиака. Более приемлемо использование водорастворимых органических соединений щелочного характера (например, некоторых аминов).

При этом большое значение для получения стабильных и положительных характеристик процесса литья имеют многие факторы. К их числу относятся: степень чистоты материала (отсутствие посторонних ионов в суспензии), условия его подготовки (предварительная термическая обработка, способ и степень измельчения), вакуумирование шликера и длительность его хранения, выбор электролита для регулирования pH (чаще всего для подкисления используют HCl), введение органических добавок, упрочняющих отливки (например, сахарозы, растворимой мочевино-формальдегидной смолы).

В ряде случаев возможности подбора параметров шликера и условий литья ограничиваются интенсивным химическим взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Так, например, для суспензий MgO нельзя создать кислую среду вследствие быстрого взаимодействия кислоты с основным материалом. Однако и в щелоч-

ной среде, образующейся при суспендировании MgO в воде, весьма трудно получить шликер со стабильными свойствами. Этому препятствует непрерывно протекающая гидратация MgO с образованием Mg(OH)₂, что изменяет строение и поверхностные свойства частиц дисперсной фазы. Поэтому для данного оксида процесс водного литья почти не применяют. Осуществление достаточно эффективной технологии шликерного литья для MgO возможно при замене дисперсионной водной среды, например, спиртовой.

Помимо шликерного литья в пористые формы в керамической технологии (например, для изготовления конденсаторов) находят применение литье тонких пленок на гладкие органические или металлические подложки. В этом случае используют шликеры с введенными в них высокомолекулярными связующими добавками, обеспечивающими упрочнение пленки после ее высыхания на подложке.

Для приготовления шликера используют синтезированный тонкодисперсный порошок ($S = 10\ 000\ \text{см}^2/\text{г}$) заданного фазового состава. В качестве комплексного связующего применяют раствор высокополимерного вещества (каучука, поливинилбутираля и др.) в быстроиспаряющемся растворителе или их смеси (ацетон, бензин, этиловый спирт и др.). Приготовление шликера осуществляют во вращающихся фарфоровых барабанах при строгом соблюдении правил по охране труда и пожарной безопасности, т. к. применяемые растворители пожаро- и взрывоопасны. Шликер подвергается вакуумированию и передается на литьевую установку. Литье пленок осуществляется через щелевые фильеры на движущуюся подложку (полимерная или металлическая лента). Толщина отливаемой пленки (от 30 до 100 мкм) регулируется скоростью движения подложки или высотой щели фильеры. Под действием вытяжной вентиляции растворитель испаряется, а оставшееся высокополимерное вещество придает отлитой пленке прочность и эластичность. Керамическая пленка отделяется от подложки, разрезается на отдельные полосы или наматывается на бобину. Во избежание слипания слои пленки перекладываются папиросной бумагой.

Керамические пленки используются в качестве диэлектрика для электрических конденсаторов, катушек индуктивности и подложек интегральных схем.

Горячее литье шликеров на органических пластификаторах является в настоящее время важнейшим способом формования изделий сложной конфигурации в производстве технической керамики. Этот способ получил интенсивное развитие и распространение в течение двух

последних десятилетий, что связано, прежде всего, с широким выпуском разнообразных по форме и точных по размерам керамических радиодеталей при одновременном исключении пластичных минеральных компонентов (глин) из соответствующих керамических масс.

Основной особенностью данного способа является получение шликерных композиций в текучем (маловязком) состоянии путем их подогрева до температур, вызывающих плавление твердой технологической связки. Различают два типа органических веществ, применяемых при горячем литье: так называемые «термопластичные» и «терморективные» связующие.

Термопластичные связующие, главным образом парафин и композиции на его основе, плавящиеся при температурах порядка 50–70°C, способны неограниченно (обратимо) переходить из твердого состояния в жидкое. Поэтому затвердевание отливок достигается простым охлаждением. Однако при обжиге керамики нагреваемые отливки вновь проходят через стадию размягченного и жидкого состояния, что вызывает необходимость применения особых предосторожностей и режимов для удаления связки и сохранения формы изделий.

Терморективные связующие, имеющие чаще всего более высокую температуру плавления (до 150–200°C), твердеют необратимо при выдержке в нагретом состоянии при температурах, обеспечивающих достаточно быстрое протекание процессов конденсации или полимеризации. Использование подобных связующих, например, на основе фенолоформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, заметно усложняет процесс и режимы литья, затрудняет использование отходов и брака при литье (переплавка невозможна), но одновременно упрощает конечный обжиг керамики, исключая особый процесс предварительной термической обработки для удаления связующего.

Способ литья на термопластичных связующих разработан в России и является в отечественной промышленности преобладающим, тогда как литье на терморективных связующих (или на комбинациях из терморективных и термопластичных веществ) более распространено в ряде зарубежных стран. Технологические основы литья керамики на терморективных связующих и применяемое для этой цели оборудование в общем аналогичны таковым для литья изделий из пластмасс.

Ниже приведены только сведения о литье из термопластичных керамических шликеров.

Минеральные компоненты вводят в состав термопластичных шликеров после предварительной термообработки и тонкого измельчения

до удельной поверхности в пределах от 3000 до 10 000 см²/г. В состав шликеров не следует вводить без предварительного обжига глинистые компоненты, а также ряд других природных минеральных веществ (например, тальк). Названные вещества в необожженном состоянии отличаются гидрофильностью, чрезмерно развитой поверхностью; в связи с этим они плохо смачиваются парафином и подобными ему неполярными жидкостями. Предварительная термообработка природных компонентов и композиций на их основе обеспечивает ряд преимуществ. Помимо удаления химически связанной воды удастся заранее осуществить синтез необходимых соединений, их кристаллизацию и известное уплотнение материала. Все это позволяет улучшить свойства шликеров при пониженном содержании технологической связки и одновременно упрощает последующий обжиг изделий, исключая из него заранее осуществленные химические процессы.

При экспериментальном подборе оптимальной степени измельчения минеральных компонентов учитывают ее связь с характеристиками шликера: недостаточная степень измельчения нарушает устойчивость (стабильность) шликера; чрезмерная — увеличивает потребное содержание технологической связки, снижая тем самым относительную плотность полуфабриката и значительно осложняя процесс ее удаления.

Обязательным требованием к минеральному порошку, вводимому в шликер, является хорошее высушивание его, т. е. максимальное удаление свободной влаги, сильно ухудшающей смачивание минеральных частиц парафином. Влажность порядка 1% препятствует получению хорошо текучего шликера и даже 0,1–0,2% влаги оказывает заметное отрицательное влияние. Поэтому следует избегать мокрого помола порошков для термопластичных шликеров или же подвергать мокромолотые порошки прокаливанию до температур 500–700°С.

Основным компонентом дисперсионной среды шликера является парафин, т. е. смесь твердых предельных углеводородов, получаемая при переработке нефти. В зависимости от соотношения различных углеводородов и содержания примесей свойства парафина, и в том числе температура его плавления, заметно меняются. У применяемых парафинов температура плавления лежит в пределах 50–55°С. Плотность твердого парафина составляет около 0,9 г/см³, а расплавленного — около 0,8 г/см³. Соответственно уменьшение объема при затвердевании составляет обычно 10–12% (до 15%), что оказывает существенное влияние на технологию горячего литья.

Помимо парафина отдельно или в сочетании с ним для приготовления шликеров могут быть использованы и другие термопластичные

вещества, например стеарин, воск, церезин. При добавлении к парафину они заметно влияют на его температуру плавления и вязкость. Однако эти изменения физических характеристик отдельно взятой связки не столь существенны для практики как возможность регулирования явлений на границах раздела фаз при помощи малых количеств поверхностно-активных веществ.

Дело в том, что, несмотря на ряд преимуществ парафина как дисперсионной среды керамических шликеров (химическая инертность, удобная для практики температура плавления, невысокая вязкость в расплавленном состоянии и наличие интервала размягчения), при его использовании без добавок не удается получать высококонцентрированные шликеры с хорошими литейными свойствами. Этому препятствует недостаточно хорошее смачивание на границе твердая фаза — расплавленный парафин, что затрудняет покрытие всей поверхности частиц ограниченным количеством жидкости. Неполярные молекулы углеводородов не могут существенно адсорбироваться поверхностью частиц минералов, имеющих ионное строение; они не создают ориентированных сольватных оболочек, предотвращающих агрегацию.

Улучшению смачивания с получением стабильных подвижных шликеров при относительно невысоком общем содержании связки способствуют поверхностно-активные вещества, содержащие полярные группы и неполярные (углеводородные) радикалы. Происходит адсорбция ориентированных молекул ПАВ на минеральных частицах: к их поверхности непосредственно прилегают полярные группы, тогда как направленные наружу неполярные радикалы взаимодействуют с парафином. Количество вводимой добавки должно обеспечивать покрытие всей поверхности дисперсной фазы мономолекулярным слоем ПАВ.

Наибольшее практическое применение в качестве поверхностно-активных добавок для приготовления парафиновых шликеров нашли олеиновая и стеариновая кислоты, а также пчелиный воск. Вид и содержание добавок для того или иного минерального порошка подбирают экспериментально, причем в ряде случаев наилучший эффект дает сочетание различных ПАВ. Например, довольно широко распространена комбинация: олеиновая кислота + пчелиный воск. Общее содержание вводимых ПАВ составляет примерно от 0,3 до 1–1,5% по отношению к массе минерального порошка, хотя, по ориентировочным расчетам, для образования мономолекулярного адсорбционного слоя обычно достаточно 0,05–0,20%. Такая разница связана с заниженным значением определяемой удельной поверхности, с наличием

участков поверхности (пустот), где происходит концентрация ПАВ, и т. д. Кроме того, часть молекул ПАВ остается в среде парафина, действуя как его разбавитель, снижающий вязкость. Содержание добавок ПАВ, отнесенное к общей массе временной связки, может достигать 10–15%.

Общее объемное содержание связки L в присутствии добавок ПАВ удается существенно снизить. Типичные значения для шликеров на чистом парафине составляют примерно 50%, для шликеров с добавками ПАВ — 35–40%.

Процесс приготовления шликеров для горячего литья сводится к интенсивному перемешиванию расплавленного парафина с предварительно нагретым минеральным порошком. Шликер перемешивают в обогреваемых аппаратах — реакторах, специальных вращающихся конверторах, пропеллерных мешалках — при температуре 80–90°C, что превышает примерно на 20°C оптимальную температуру литья. Благодаря такому «перегреву» и понижению вязкости системы процесс гомогенизации шликера существенно ускоряется.

Добавки ПАВ можно вводить в расплавленный парафин. Однако в ряде случаев лучший эффект достигается введением их в минеральный порошок при его сухом измельчении. В процессе измельчения добавки не только равномерно распределяются по поверхности частиц, но и могут выполнять роль интенсификатора помола.

Сохранение при горячем литье всей введенной связки в теле отливок определяет прямую зависимость их относительной плотности от концентрации дисперсной фазы. Отсюда стремление применять концентрированные и, следовательно, относительно вязкие шликеры. Заполнение литейных форм под давлением дает возможность использовать шликеры с невысокой текучестью, т. е. с пластической вязкостью, достигающей 1–3 Па·с. Однако при попадании воздуха в шликер такая вязкость препятствует самопроизвольному удалению пузырьков на поверхность. Поэтому парафиновые шликеры подвергают, как правило, длительному (1–3 ч) вакуумированию при остаточном давлении 10–15 мм рт. ст. с одновременным интенсивным перемешиванием. Вакуумирование не только устраняет видимые воздушные включения, но и улучшает все технологические свойства шликеров и отливок.

Горячее литье под давлением осуществляют в специальных литейных аппаратах. В холодную или непрерывно охлаждаемую металлическую форму нагнетают горячий шликер путем подачи воздуха под давлением 2–5 атм в герметичный термостатированный резервуар над уровнем залитого в нем шликера. Форму, заполненную шликером,

выдерживают под давлением в течение времени, достаточного для затвердевания всех участков тела отливки. В зависимости от размеров и конфигурации отливки продолжительность выдержки составляет от нескольких секунд до нескольких минут (для наиболее массивных отливок).

Поскольку шликер практически несжимаем, внешне давление не влияет на его непосредственное уплотнение. В процессе заливки давление обеспечивает достаточно быстрое заполнение формы и предотвращает недолив отдельных участков под влиянием застывания подводящего к ним шликера. Однако излишне высокое давление может вызвать фонтанирование шликера из литниковых отверстий формы и в результате этого захват воздуха с образованием воздушных пузырей и других дефектов строения.

Периодом заливки действие давления не заканчивается. При охлаждении наблюдается усадка шликера на 3–5% по объему, связанная главным образом с затвердеванием парафина. Объемной усадке соответствует линейная на 1–2%. Однако внешние размеры отливки быстро фиксируются вследствие затвердевания слоев, прилегающих к стенкам формы. Поэтому наружная линейная усадка (отнесенная к размерам формы) не превышает 0,2–0,3%, что, впрочем, достаточно для беспрепятственного извлечения отливки. При охлаждении же всей массы залитого шликера преобладает «внутренняя» усадка с образованием усадочных раковин или рыхлот в теле отливки.

Выдержка под давлением обуславливает поступление новых порций шликера и способствует компенсации большей части внутренней усадки, т. е. заполнению раковин, рыхлот и образованию отливки без дефектов. Обязательным условием для этих процессов является такая конструкция формы и система теплоотвода, при которых литник и прилегающие к нему участки затвердевают последними, обеспечивая поступление горячего шликера до конца процесса.

На качество отливок влияет и температура заливаемого шликера, определяющая его вязкость. Излишнее снижение температуры ухудшает текучесть и ускоряет затвердевание, что может привести к недоливам (особенно при наличии тонкостенных участков и сложной конфигурации отливки). Перегрев шликера, увеличивающий внутреннюю усадку, может снизить плотность отливки и, кроме того, повысить общую длительность затвердевания.

Чаще всего оптимальная температура шликера составляет 65–70°C, температура формы — 10–20°C. Конкретные значения всех взаимосвязанных параметров режима литья (температуры шликера и

формы, давление, продолжительность выдержки) подбирают в каждом случае опытным путем в зависимости от свойств данного шликера, размеров и конфигурации изделия. В современных аппаратах для литья (литейных машинах) задаваемые параметры режима поддерживаются автоматически.

Эффективность процесса литья во многом зависит от рационального конструктивного решения формы, т. е. от расположения и сечения литниковых отверстий, воздушной канализации формы, условий отбора тепла от шликера и охлаждения формы. Наконец, важно обеспечить простые решения разъема формы и извлечения отливки. Повышению производительности литейных аппаратов способствуют многоместные формы (для мелких деталей). Широко применяется непрерывное водяное охлаждение форм.

Шликеры для горячего литья характеризуют по температуре плавления (условная величина, лежащая на несколько градусов выше, чем у связки) и по ряду рассмотренных выше общих показателей, принятых для оценки различных типов керамических масс (содержание связки по массе и объему, вязкость и предельное напряжение сдвигу шликера, его устойчивость).

Кроме того, специфика процесса горячего литья обусловила использование таких характеристик, как скорость затвердевания и литейная способность.

Скорость затвердевания зависит от теплоемкости, теплопроводности минерального порошка и связки, от их соотношения, а также от скрытой теплоты плавления связки. Указанное свойство характеризуется по кривым остывания определенной порции шликера, помещаемой в сосуд с заданными условиями внешнего теплообмена. На кривых обнаруживается площадка, соответствующая периоду затвердевания (кристаллизация связки). Шликеры можно сравнивать по общему времени охлаждения и времени затвердевания. Быстротвердеющие шликеры следует отливать при меньшей интенсивности теплоотвода (в более «теплые» формы).

Литейная способность является условной комплексной характеристикой, зависящей от вязкости и скорости затвердевания. Ее определяют как высоту подъема шликера (в миллиметрах), подаваемого при некоторой температуре (обычно 65°C) под давлением воздуха 0,2 МПа в металлическую форму, выполненную в виде вертикального канала ($d = 4$ мм) и имеющую температуру 20°C. С повышением температуры «литейная способность» растет. По литейной способности

можно ориентировочно оценивать пригодность данного шликера. Для отливки изделий сложной конфигурации это определение облегчает подбор состава шликера и параметров режима литья.

Отливки можно оценивать по плотности и механической прочности. Для доброкачественных отливок характерно минимальное содержание свободных (воздушных) пор, поэтому их относительная плотность $K_{\text{тв}}$ должна приближаться к рассчитанному теоретическому значению. Отклонение от этого значения на величину более 0,01–0,02 свидетельствует о существенных дефектах строения, вызванных некомпенсированной внутренней усадкой или захватом воздушных включений.

Кроме горячего литья штучных изделий применяют и другие варианты технологии, основанные на формировании тела изделия при твердении термопластичных шликеров.

Способ непрерывного горячего литья предназначен для формования трубок, стержней и других подобных изделий. С помощью специального устройства расплавленный шликер поступает в формующую трубку и, проходя сквозь холодильник, выдавливается наружу уже в затвердевшем состоянии. По сравнению с обычным выдавливанием изделий из пластифицированных масс данный способ позволяет получать при значительно меньших выдавливающих усилиях достаточно плотные изделия с однородным строением. Однако в отличие от протяжки скорость процесса лимитируется теплоотдачей в холодильнике.

Так называемый способ «намораживания» удобен для получения полых тонкостенных изделий типа тиглей, чехлов и т. п. Сущность его заключается в том, что охлажденную металлическую болванку нужной формы погружают в горячий шликер. Стенка изделия формируется благодаря теплоотдаче шликера в болванку. Подбирая параметры шликера, температуру болванки и время ее выдержки в шликере, можно получать полуфабрикат с требуемой толщиной стенки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики / под ред. И. Я. Гузмана. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. — 493 с.
2. Химическая технология керамики и огнеупоров / под. ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. — М.: Стройиздат, 1972. — 551 с.
3. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. — Л.: Стройиздат, 1975. — 591 с.
4. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.
5. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Metallургия, 1985. — 480 с.
6. Юшкевич, М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. — М.: Стройиздат, 1969. — 350 с.
7. Канаев, В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. — М.: Стройиздат, 1990. — 64 с.
8. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов / А. А. Крупа, В. С. Городов. — Киев: Віща школа, 1990. — 398 с.
9. Бобкова, Н. М. Общая технология силикатов / Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т. С. Куницкая. — Минск: Вышэйшая школа, 1987. — 287 с.
10. Мороз, И. И. Технология фарфорофаянсовых изделий / И. И. Мороз. — М.: Стройиздат, 1994. — 334 с.
11. Новая керамика / под ред. П. П. Будникова. — М.: Стройиздат, 1969. — 311 с.
12. Общая технология силикатов / под. ред. А. А. Пашенко. — Киев: Віща школа, 1983. — 407 с.
13. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Metallургия, 1978. — 375 с.
14. Гальперина, М. К. Перспективы развития сырьевой базы керамической промышленности / М. К. Гальперина, Ю. С. Смирнов, Л. В. Ерохина. — М.: Стройиздат, 1973. — 205 с.
15. Грибовский, П. О. Горячее литье керамических изделий / П. О. Грибовский. — М.: Госэнергоиздат, 1961. — 400 с.
16. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов / Ю. П. Горлов. — М.: Высшая школа, 1989. — 520 с.
17. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Metallургия, 1977. — 173 с.

18. Ивенсен, В. А. Феноменология спекания / В. А. Ивенсен. — М.: Metallurgy, 1985. — 245 с.
19. Кингери, У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М.: Стройиздат, 1964. — 534 с.
20. Керамические материалы / Г. Н. Масленникова [и др.]. — М.: Стройиздат, 1991. — 315 с.
21. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических материалов / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М.: Metallurgy, 1983. — 176 с.
22. Скороход, В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. — М.: Metallurgy, 1984. — 158 с.
23. Беляков, А. В. Дефекты кристаллических тел: учеб. пособие / А. В. Беляков, Г. А. Афонина, В. Г. Леонов. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. — 80 с.
24. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Metallurgy, 1982. — 208 с.
25. Рохваргер, Е. Л. Строительная керамика: справочник / Е. Л. Рохваргер. — М.: Стройиздат, 1976. — 496 с.
26. Мороз, И. И. Справочник по фарфорофаянсовой промышленности / И. И. Мороз, И. С. Комская, А. Л. Олейникова. — М.: Легкая индустрия, 1980. — 350 с.
27. Книгина, Г. И. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных заполнителей / Г. И. Книгина, А. Г. Вершинина. — М.: Высшая школа, 1985. — 223 с.
28. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под. ред. Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского. — М.: Стройиздат, 1972. — 350 с.
29. Лукин, Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, М. Т. Андрианов. — М.: Стройиздат, 1986. — 269 с.
30. Горяйнов, К. Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий / К. Э. Горяйнов, С. К. Горяйнова. — М.: Стройиздат, 1982. — 374 с.
31. Дятлова, Е. М. Технология и оборудование производства керамических изделий. Лабораторный практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк, Ю. А. Климош. — Минск: БГТУ, 2011. — 112 с.
32. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторный практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. — Минск: БГТУ, 2006. — 281 с.

33. Бобкова, Н. М. Идентификация фазового состава строительных материалов: учебное пособие / Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий, Л. Г. Дашинский. — Минск.: БГТУ, 1996. — 73 с.
34. Левицкий, И. А. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов: учеб. пособие / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова. — Минск: БГТУ, 1999. — 53 с.
35. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. — Л.: Химия, 1980. — 208 с.
36. Чижский, А. Ф. Сушка керамических материалов и изделий / А. Ф. Чижский. — М.: Стройиздат, 1971. — 107 с.
37. Гегузин, Л. В. Физика спекания / Л. В. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 311 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПОНЯТИЕ О КЕРАМИКЕ И КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	3
2. КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ПО ЭКСПЛУАТАЦИОННО-ОТРАСЛЕВОМУ ПРИНЦИПУ	7
3. СТРОЕНИЕ КЕРАМИКИ.....	14
4. СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	23
4.1. Плотность, пористость, водопоглощение	23
4.2. Механические, упругие и деформационные свойства	30
4.3. Теплофизические и термические характеристики.....	44
4.4. Химическая стойкость керамики	66
4.5. Электрофизические свойства.....	70
4.6. Магнитные свойства.....	81
4.7. Правильность формы и точность размеров керамики.....	83
5. ОСНОВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ.....	85
5.1. Глинистые материалы.....	85
5.1.1 Образование глин, их классификация	85
5.1.2 Вещественный, химический и гранулометрический составы глин	86
5.1.3 Свойства глин	99
5.2. Кремнеземное сырье.....	105
5.3. Полевошпатовое сырье и его заменители	107
5.4. Карбонатное сырье	109
5.5. Другие природные материалы.....	112
5.6. Искусственные сырьевые компоненты.....	115
5.7. Техногенное сырье	121
5.8. Технологические связи	125
6. ОБЩАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	133
7. ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС	137
7.1. Получение компонентов массы в измельченном состоянии.....	137
7.1.1 Характеристика зерновых составов и керамических масс ...	137
7.1.2 Принципы подбора зернового состава масс	141
7.1.3 Процессы измельчения материалов. Энергетика, кинетика и интенсификация помола.....	147

7.2. Смешивание компонентов и подготовка керамических масс ...	156
7.2.1 Приготовление грубозернистых масс	157
7.2.2 Приготовление тонкозернистых масс	160
8. ПРОЦЕССЫ И МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛУФАБРИКАТОВ	167
8.1. Общая характеристика формовочных смесей	167
8.2. Прессование порошкообразных масс	171
8.2.1 Характеристика пресспорошков	171
8.2.2 Последовательность процессов при прессовании	173
8.2.3 Специальные виды прессования	187
8.3. Формование из пластичных масс	190
8.3.1 Основные понятия теории пластичности дисперсных систем	191
8.4. Литье керамических полуфабрикатов из жидкотекучих масс	201
ЛИТЕРАТУРА	221

Учебное издание

**Дятлова Евгения Михайловна
Климош Юрий Александрович**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

**Тексты лекций
В 2-х частях
Ч. 1**

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Я. Ч. Болбот*
Корректор *Р. М. Рябая*

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