

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.65:549.632

**Попов**  
**Ростислав Юрьевич**

**ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОРДИЕРИТСОДЕРЖАЩИЕ  
МАТЕРИАЛЫ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

Минск 2011

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

Научный руководитель **Терещенко И.М.**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Подденежный Е.Н.**, доктор химических наук, профессор учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»;

**Карпович Е.Ф.**, кандидат технических наук, доцент кафедры нано- и микротехники Белорусского национального технического университета

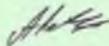
Оппонирующая организация Государственное предприятие «Институт НИИСМ»

Защита состоится 13 мая 2011 г. в 14<sup>00</sup> в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017) 227-51-57, факс (8-017) 227-62-17.  
E-mail: [keramika@bstu.unibel.by](mailto:keramika@bstu.unibel.by).

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

Автореферат разослан «12» апреля 2011 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор технических наук



А.Э. Левданский

## ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей современного материаловедения является разработка новых многофункциональных керамических материалов, обладающих комплексом высоких физико-химических свойств: механической прочностью, устойчивостью к резким изменениям температуры, воздействию агрессивных сред, электрического и магнитного полей. Подобные материалы востребованы различными областями науки и техники. Однако их широкое распространение ограничивается значительными энергетическими и материальными затратами на производство изделий.

В связи с этим весьма актуальным является создание и внедрение энерго- и материалосберегающих технологий синтеза керамических материалов многофункционального назначения.

Среди подобных материалов большой интерес вызывает керамика на основе кордиерита – магнезиевого алюмосиликата со стехиометрической формулой  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , отличительным свойством которой является малый температурный коэффициент линейного расширения и, как следствие, высокая термостойкость. Кроме того, кордиеритсодержащая керамика обладает рядом других положительных качеств: достаточно высокими электрофизическими характеристиками и химической устойчивостью. К ее недостаткам относят относительно высокую температуру обжига (1350 – 1420 °С) и узкий температурный интервал спекания.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами и темами.** Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» и выполнялась в рамках следующих научно-исследовательских работ: 1. «Разработка состава массы и изготовление партии изоляторов» (ХД 20–079) № гос. регистрации 20002934. Срок выполнения 01.04.2000–31.08.2000 гг.; 2. «Разработать конструкцию и технологию изготовления керамических излучателей для теплогенерирующих установок ИК-нагрева, организовать их промышленное производство» (ГБ 28–084) № гос. регистрации 20081951. Срок выполнения 15.03.2008–30.06.2009 гг.

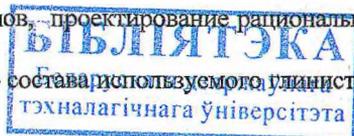
**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является получение кордиеритсодержащей керамики по энергосберегающей технологии; выявление факторов, обеспечивающих снижение энергетических затрат и сбережение материальных ресурсов, а также управление фазообразованием в процессе синтеза термостойких материалов.

Поставленная цель достигнута при решении следующих задач:

– проведение анализа патентной и информационной литературы, обобщение отечественного и зарубежного опыта в области синтеза термостойких керамических материалов;

– выбор исходных сырьевых материалов, проектирование рациональных составов керамических масс;

– установление влияния минерального состава используемого глинистого сы-



1464 ah

ры на свойства синтезируемых материалов;

– выявление влияния соотношения оксидов  $Al_2O_3/SiO_2$  на процессы, протекающие при обжиге сырьевых композиций, предназначенных для синтеза кордиерита;

– определение факторов, способствующих интенсификации процесса кордиеритообразования и обеспечивающих возможность управления степенью спекания кордиеритовых масс;

– исследование возможности использования сырьевых материалов месторождений Республики Беларусь (глин, ультрабазитов) для производства кордиеритосодержащей керамики;

– выявление особенностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза термостойкой керамики.

Объектом исследования в настоящей работе являются керамические материалы, получаемые на основе глиносодержащих композиций путем однократного обжига, способные эксплуатироваться в области температур 1100–1350 °С, фазовый состав которых представлен преимущественно кордиеритом – его высокотемпературной модификацией индиалитом (до 75–85 %\*), что обеспечивает высокую устойчивость к термическому удару, воздействию электрического поля и химической коррозии.

Предмет исследования – шихтовые композиции из природных и синтетических сырьевых компонентов для получения керамических кордиеритосодержащих материалов и изготовления изделий с заданными теплофизическими и механическими свойствами, которые обеспечиваются фазовым составом с преимущественным содержанием кордиерита и структурными особенностями разработанной керамики.

#### **Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:**

1. Особенности и закономерности формирования структуры, фазообразования и изменения физико-химических свойств кордиеритосодержащих керамических материалов в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья и температуры обжига;

2. Экспериментальные данные по влиянию гидроксита  $Al(OH)_3$  и добавок на протекание процессов спекания и кордиеритообразования в ходе синтеза термостойкой керамики;

3. Результаты исследования причин расширения температурной области устойчивости высокотемпературной модификации кордиерита – индиалита.

4. Экспериментально обоснованные сырьевые композиции для получения керамических термостойких кордиеритосодержащих материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при снижении температура обжига на 150 – 200 °С по сравнению с традиционными кордиеритовыми массами.

5. Энерго- и материалосберегающая технология получения термостойких материалов на основе легкоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь, отличающегося повышенным содержанием гидрослюд.

**Личный вклад соискателя.** Автором проведены экспериментальные исследования, подтвердившие целесообразность выбора сырьевых компонентов керамики

\* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание компонентов, %

ческих масс, синтезированы керамические материалы и изучены их свойства, структура и фазовый состав с привлечением современных методов исследований. Осуществлена обработка экспериментальных данных и произведен анализ полученных результатов; разработана энергосберегающая технология получения термостойких кордиеритсодержащих материалов, проведена их апробация и внедрение. Вклад соавторов совместных публикаций состоял в общем научном руководстве и обсуждении результатов исследований.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, 2003, 2004 и 2010; III Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их обработки», г. Минск, 2002; VIII Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов «НИРС-2003», г. Минск, 2003; IX Республиканской научной конференции студентов и аспирантов Республики Беларусь «НИРС-2004», г. Гродно, 2004; Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», Могилев, 2005; Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2000; Белорусско-польском научно-практическом семинаре, г. Ольштын (Польша), 2002; Международной научно-практической конференции «Прогрессивные технологии, технологические процессы и оборудование», г. Могилев, 2003; Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2003; III, IV Международных межвузовских научно-технических конференциях студентов, магистрантов и аспирантов, г. Гомель, 2003, 2004; V Международной научно-технической конференции «Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления», г. Гомель, 2005; Международной научно-практической конференции «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии», г. Белгород, 2005; Международной научно-технической конференции «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» г. Могилев, 2006; VI и VII Международных научно-технических конференциях «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2006, 2007; Международной научно-технической конференции «Инновационное развитие геологической науки – путь к эффективному и комплексному освоению ресурсов недр», г. Минск, 2007; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Москва, 2007; Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», г. Минск, 2008, Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов», Апатиты, 2008.

**Опубликованность результатов диссертации.** Основные положения диссертационной работы отражены в 29 публикациях, в том числе в 8 статьях, 15 мате-

риалах и 5 тезисах докладов научно-технических конференций, получен патент РФ. Общий объем публикаций составляет 1,81 авторских листов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка литературных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 180 л. Работа содержит 100 страниц машинописного текста, 52 иллюстрации, 33 таблицы и 9 приложений. Список литературных источников включает 161 наименование, из которых 29 авторские работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** содержит аналитический обзор литературы в области теоретических основ и технологических аспектов получения термостойкой керамики на основе кордиерита – минерала с низким термическим расширением, позволивший выявить, что ее производство следует ориентировать на использование недорогих материалов, в том числе глинистых, что позволяет получать изделия сложной конфигурации различными способами (прессование, экструзия, литье и др.). Формирование кордиерита в этом случае обеспечивается непосредственно в процессе обжига изделий. Традиционными компонентами кордиеритовых композиций являются технический глинозем и тальк.

Анализ данных литературы показал, что температура обжига кордиеритсодержащей керамики варьирует в интервале температур от 1320 °С до 1420 °С, что во многом определяется типом применяемого глинистого сырья.

Установлено, что использование каолинов в качестве составляющих сырьевых композиций, требует высокой температуры обжига (более 1350 °С), что близко к температуре плавления кордиерита и создает технологические трудности, связанные с узким интервалом спекания.

Данные литературы свидетельствуют о том, что вариации химико-минералогического состава глинистого сырья позволяют в ряде случаев достичь снижения температуры обжига кордиеритовых масс. Так, применение огнеупорных каолинитсодержащих глин для указанных целей позволяет снизить температуру обжига до 1320 – 1350 °С.

Отмечается возможность использования легкоплавкого глинистого сырья в качестве добавки при синтезе кордиеритсодержащей керамики. Однако систематических исследований по выявлению влияния химико-минералогического состава глинистого сырья на свойства кордиеритсодержащих изделий не проводилось.

На основании данных литературы сделано заключение о целесообразности проведения синтеза кордиерита при температуре менее 1300 °С, что является важным критерием энергосбережения при получении кордиеритсодержащей керамики и может быть обеспечено за счет рационального выбора основных сырьевых материалов, а также введения добавок. В частности было сделано предположение, что использование глинистого сырья, включающего наряду с каолинитом гидрослоду, может обеспечить расширение сырьевой базы и повышение эффективности технологии производства термостойкой керамики.

Что касается второй составляющей традиционных кордиеритовых композиций – технического глинозема, то его использование, с нашей точки зрения, не оп-

равдано ввиду особенностей структуры, тормозящих протекание твердофазных реакций кордиеритообразования и, соответственно, вызывающих повышение температуры синтеза. В то же время известным приемом повышения скорости химических реакций является использование в качестве исходных компонентов промежуточных продуктов синтеза, обладающих повышенной химической активностью. Таким компонентом может являться гиббсит  $Al(OH)_3$  – промежуточный продукт технологии получения  $Al_2O_3$  по способу Байера.

На основании информации, изложенной в первой главе, также установлена целесообразность введения определенных типов добавок, вводимых в кордиеритобразующие шихты с целью интенсификации синтеза кордиерита.

Во второй главе приведено описание применяемых сырьевых материалов, методика подготовки керамических масс, условия синтеза образцов, рассмотрены методы исследования структуры и фазового состава, изучения свойств полученных материалов. В качестве глинистого сырья использовались огнеупорные каолинит-гидрослюдистые глины месторождений «Новорайское» и «Веселовское» (Украина), а также полиминеральные тугоплавкие (месторождений «Туровское» и «Городное») и легкоплавкие (месторождений «Гайдуковка» и «Лукомль») глины Республики Беларусь со сложным минеральным составом, включающим кроме каолинита и гидрослюды, монтмориллонит и смешаннослойные образования. В качестве глиноземсодержащего сырья использовался гиббсит  $Al(OH)_3$ . Оксид магния вводился в состав масс тальком онотским и горной породой Республики Беларусь – ультрабазитом. Для сравнительной оценки показателей спекания и физико-химических свойств использовалась керамическая масса, содержащая каолин Глуховецкого месторождения, технический глинозем и тальк онотский.

Для исследования свойств образцов, структуры и фазового состава синтезированного материала использовалось современное прецизионное оборудование.

*Температурный коэффициент линейного расширения* (ТКЛР) керамических материалов измерялся в интервале температур 20–400 °С на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы «Netzsch» (Германия).

Для определения *дисперсности и удельной поверхности* порошков использовалась методика Козени – Карману, основанная на пропускании воздушного потока через слой порошка исследуемого материала определенной толщины и измерении его газопроницаемости. Исследования проводились на приборе РСХ-8А.

Исследование *термостойкости* керамических материалов осуществлялось путем проведения термоциклирования опытных образцов и основывалось на их нагревании до максимальной температуры, составляющей 800 °С, с последующим резким охлаждением в проточной воде. Критерием термостойкости служило количество теплосмен, выдерживаемое образцом без признаков разрушения.

*Дифференциально-термический анализ* (ДТА) керамических масс в интервале температур 30–1300 °С проводился с помощью дериватографов QD-102 фирмы «МОМ» (Венгрия) и фирмы NETZSCH STA 449 С (Германия).

*Рентгенограммы* сырья и синтезированных материалов снимались на дифрактометрах ДРОН-3 и D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS» (Германия).

Микроструктура и химический состав образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Для статистической обработки полученных результатов использовался комплексный метод оценки качества, основанный на построении функций желательности, который позволяет оптимизировать составы экспериментальных масс. Расчет осуществлялся на ЭВМ с применением программ «Summary» и «MathCad».

В третьей главе приведены результаты исследований по выявлению факторов, влияющих на синтез кордиерита и физико-химические свойства керамики.

Представлены результаты изучения влияния химико-минералогического состава глинистого сырья, вида глиноземистого компонента, соотношения оксидов  $Al_2O_3/SiO_2$ , входящих в состав кордиерита, а также добавок на процессы фазообразования и спекания, формирование структуры и свойства материалов, синтезируемых при различных температурных режимах.

Составы опытных композиций разрабатывались на основе расчетов систем уравнений баланса кордиеритобразующих оксидов таким образом, чтобы обеспечить максимальное приближение химического состава продукта обжига к стехиометрическому составу кордиерита.

На первом этапе исследований готовились три композиции на основе импортного глинистого сырья (Украина): 1 – каолина Глуховецкого (масса сравнения); 2 – глины ДН-0; 3 – глины Керамик-Веско. Оксид  $Al_2O_3$  вводился техническим глиноземом (индекс гл) и гиббситом (гб), третьим компонентом был тальк онотский. Сравнительный анализ свойств образцов на основе составов 1гл, 2гл и 3гл, обожженных в диапазоне температур 1100 – 1300 °С, свидетельствует о том, что синтезированные на основе каолина образцы (состав 1гл) характеризуются худшими показателями свойств во всем интервале исследуемых температур обжига (рисунок 1).

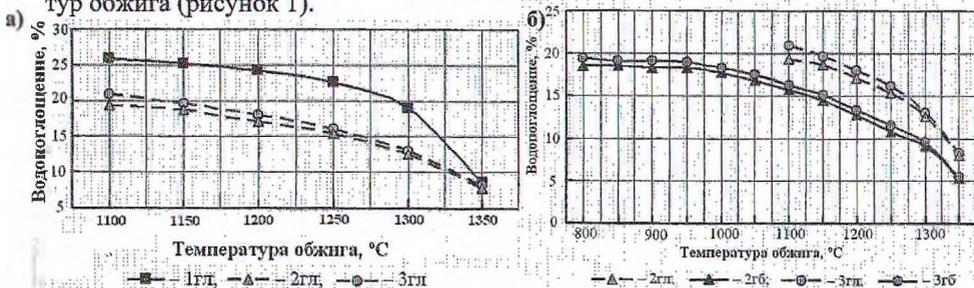


Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения синтезированной керамики от типа глинистой составляющей масс (а) и вида глиноземосодержащего компонента (б) при различных температурах обжига

Зависимость водопоглощения образцов из масс 2гл и 3гл на основе каолинит-гидрослюдистых глин, содержащих 15 – 20 %, гидрослюды от температуры обжига имеет монотонный характер даже при температурах обжига выше 1300 °С, что свидетельствует о постепенном нарастании количества жидкой фазы и повышении ее вязкости. На это указывает отсутствие признаков пережога и

деформации образцов. Такое поведение характерно для калийсодержащих силикатных расплавов, формирующихся при плавлении гидрослюд (гидромусковитовых), входящих в состав используемого глинистого сырья наряду с каолинитом.

Значения ТКЛР образцов (важной характеристики, определяющей термостойкость керамики), синтезированных на основе каолинит-гидрослюдистой глины (масс 2гб, 2гб), первоначально возрастают с увеличением температуры термообработки, достигая при 1150 °С максимального значения (рисунок 2), что связано с изменением фазового состава продуктов обжига. Дальнейшее повышение температуры вызывает заметное снижение ТКЛР образцов, причем его минимальное значение достигается при 1350 °С, что обусловлено повышением

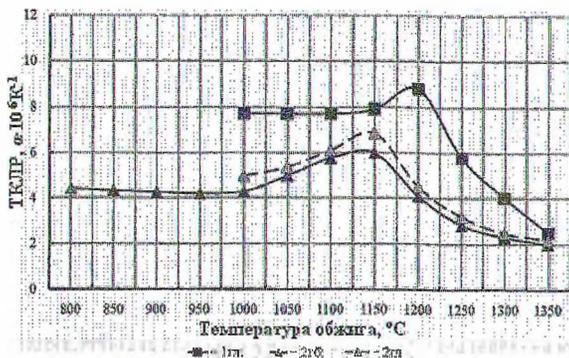


Рисунок 2 – Изменение ТКЛР материалов от температуры обжига

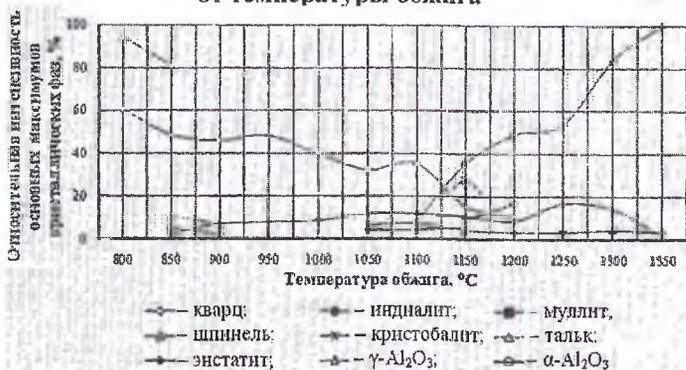


Рисунок 3 – Изменение фазового состава продуктов обжига массы 2

Интенсификация процесса кордиеритообразования, очевидно, связана с увеличением скорости диффузии реагирующих веществ за счет повышенного содержания расплава, формирующегося в ходе обжига посредством плавления гидрослюды, а также образования легкоплавких эвтектических смесей.

содержания кордиерита при увеличении температуры обработки и подтверждается данными РФА. Для продуктов обжига композиции 1гб максимум кривой зависимости  $\alpha=f(T)$  смещен в область повышенных температур, что свидетельствует о замедленном протекании процесса формирования кордиерита.

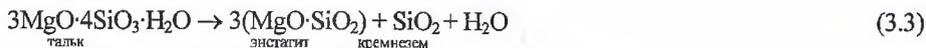
Установлено, что при обжиге композиций 2гб и 3гб температура образования кордиерита составляет 1100 – 1110 °С, что на 90 – 100 °С ниже по сравнению с таковой для состава на основе каолина 1гб (рисунок 3).

Замена технического глинозема на гиббсит (массы 2гб и 3гб) также приводит к интенсификации процессов, протекающих при обжиге (рисунок 16). Установлено, что сферолитовая структура технического глинозема с размером зерен в пределах 80 – 120 мкм обуславливает его низкую активность в реакциях, протекающих при обжиге. Отличие используемого в массах гиббсита от технического глинозема заключается в том, что в процессе дегидратации  $Al(OH)_3$  резко возрастает дисперсность исходных частиц до размеров, не превышающих 0,1 мкм (удельная поверхность продуктов дегидратации более  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Одновременно происходит образование метастабильных химически активных форм глинозема –  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -модификаций. В итоге ускоряется взаимодействие глиноземистого компонента с другими составляющими композиции, а также его растворение в расплаве.

Как видно из рисунка 3, на ранних стадиях обжига в фазовом составе масс 2гб и 3гб обнаруживается энстатит, который фиксируется во всем интервале исследуемых температур обжига, а также различные полиморфные формы глинозема (до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), являющиеся продуктами разложения гиббсита. При  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  появляются шпинель ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) и муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), причем шпинель исчезает при  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , а муллит сохраняется вплоть до  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Основная фаза – индиалит обнаруживается при температуре обжига  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , наличие кварца фиксируется в температурном интервале  $800 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и с ростом температуры его содержание уменьшается за счет вовлечения в протекающие химические реакции и растворение в расплаве.

В интервале температур ( $1120 - 1180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) отмечены рефлексы кристобалита, который обладает весьма значительным термическим расширением (до  $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что объясняет наличие максимума на кривых зависимости  $\alpha = f(T)$  (рисунок 2).

На основе данных РФА, дополненных результатами дифференциально-термического анализа, установлена последовательность превращений в исходных смесях при обжиге, приводящих в конечном итоге к образованию кордиерита, которая может быть представлена следующим образом:



Данные рентгенофазового анализа показали, что образцы состава 2гб, в сравнении с другими при принятых условиях синтеза, имеют более низкую температуру начала формирования кордиерита, соответствующую  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав продуктов обжига композиций 2г1 и 3г1 характеризуется

широкой температурной областью существования кристобалита (1100 – 1200 °С); реакции образования кордиерита сдвинуты в область повышенных температур на 50–80 °С; содержание кордиерита в исследуемом температурном интервале обжига ниже, чем для массы с гиббситом; в продуктах высокотемпературной кристаллизации (выше 1250 °С) увеличено содержание сопутствующих фаз (муллит, корунд и энстатит).

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что в ходе синтеза кордиеритсодержащей керамики одновременно протекают два процесса: спекание материала преимущественно по жидкофазному механизму, результатом чего является достижение достаточной плотности и механической прочности изделий, а также формирование основной кристаллической фазы – индиалита преимущественно за счет твердофазных реакций. Анализ полученных данных по фазообразованию при обжиге экспериментальных керамических масс позволил сделать вывод о том, что оба процесса существенно интенсифицируются в случае совместного использования глинистого сырья, содержащего гидрослюда, и гиббсита, вводимого вместо технического глинозема.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура обжига кордиеритовых композиций может быть снижена на 100–150 °С при сохранении выхода кордиерита в керамике на уровне 75–85 %.

Поскольку Республика Беларусь не располагает запасами качественного каолинит-гидрослюдистого глинистого сырья, а на ее территории имеется ряд месторождений полиминеральных глин как легкоплавких, так и тугоплавких, в работе изучена возможность их использования для получения кордиеритсодержащей керамики. Сравнительный анализ экспериментальных данных, который основан на результатах dilatометрических исследований, рентгенофазового анализа и исследованиях физико-химических свойств: водопоглощения, плотности, пористости, механической прочности, подтвердил принципиальную возможность использования некоторых из них для синтеза кордиеритсодержащей керамики.

Экспериментальное изучение возможности использования тугоплавких глин Республики Беларусь месторождений «Туровское» (4гб) и «Городное» (5гб), содержащих 10–28 % каолинита, 30–40 % монтмориллонита, 7–8 % гидрослюда и 28–35 % кварца в составах кордиеритовых масс (рисунок 4а) показало, что образцы, обожженные при 1200 °С, характеризуются повышенными значениями температурного коэффициента линейной расширения  $(5,5\text{--}6,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что связано с низким содержанием кордиеритовой фазы в продуктах обжига [1 – 6].

Лишь при температуре обжига около 1300 °С содержание кордиерита достигает удовлетворительного уровня (60 – 65 %), что подтверждается расчетами, а также данными РФА и dilatометрических исследований. Интервал значений ТКЛР образцов составляет  $(3,3\text{--}3,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рисунок 4а).

Согласно данным РФА, в области исследуемых температур обжига 1000–1300 °С для массы 4гб и 1000–1200 °С для состава 5гб из кремнеземистых фаз фиксируется лишь кварц, причем интенсивность его дифракционных максимумов мало изменяется в диапазоне низких температур обжига и только при температурах 1200–1300 °С несколько снижается.

Появление кордиерита в продуктах обжига опытных масс отмечается при

температуре 1150 °С, что на 50 °С выше, чем в случае использования огнеупорной каолинит-гидрослюдистой глины (масса 2 гб), что объясняется преобладанием монтмориллонита и смешаннослойных образований в минеральном составе масс [5, 6].

Таким образом, преобладание монтмориллонита и смешаннослойных неупорядоченных образований в глинистом сырье над иллитовой и каолинитовой составляющими, негативно отражается на процессе формирования кордиерита.

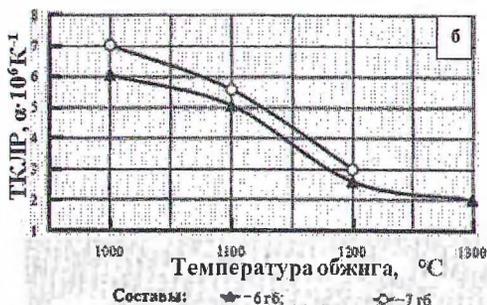
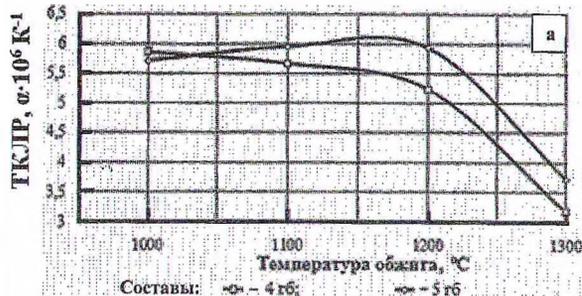


Рисунок 4 – ТКЛР керамики на основе тугоплавких (а) и легкоплавких (б) глин

Как следует из рисунка 4, при использовании легкоплавких глин (состав 6 гб на основе глины месторождения «Гайдуковка», 7 гб – «Лукомль»), повышенные значения ТКЛР продуктов обжига кордиеритовых масс снижаются при увеличении температуры обжига в интервале 1000–1200 °С, достигая показателей  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что свидетельствует о достаточно высоком содержании кордиеритовой фазы (по расчетам более 75 %).

Следует отметить отсутствие деформации и признаков пережога образцов в указанном температурном интервале.

По данным РФА, основной кристаллической фазой керамических образцов, термообработанных при 1150–1250 °С, является индиалит – высокотемпературная модификация кордиерита. Присутствуют муллит, энстатит и шпинель. При этом последовательность реакций, приводящих к формированию кордиерита, аналогична таковой для композиций на основе огнеупорного глинистого сырья (состав 2 гб). Признаки пережога изделий (деформация, вспучивание, изменение окраски) изучаемых образцов наблюдаются для глины месторождения «Лукомль» при 1200 °С; глины «Гайдуковка» – 1250 °С. Таким образом, предельная температура эксплуатации изделий из указанных масс не должна превышать для материалов на основе глины «Лукомль» – 1150 °С; глины «Гайдуковка» – 1200 °С.

В результате системного подхода к выбору типа глинистого сырья для получения кордиеритсодержащей керамики и обобщения полученных экспериментальных данных, доказана возможность применения отечественных полиминеральных глин с соотношением «каолинит : гидрослюда» равным 1,0:1,0–

1,1:1,0 при содержании монтмориллонита не более 10 %, что вносит вклад в решение проблемы импортозамещения. При этом формирование кордиерита фиксируется уже при температуре обжига около 1000 °С, а его содержание 70–75 % достигается при 1150–1180 °С. Водопоглощение керамики при этом составляет 8–10 % [3–6, 8, 21, 26]. Рациональный подбор сырьевых компонентов керамической композиции, в частности глинистого и глиноземистого сырья, позволил снизить температуру обжига опытных масс на 100–150 °С. Параметры обжига изделий, осуществляемого в достаточно жестких условиях: скоростной нагрев 250–300 °С/ч, минимальное время выдержки при максимальной температуре обжига 1ч [11–14, 25, 26], также являются предпосылками снижения энергозатрат в технологии получения термостойких изделий.

Проведенными исследованиями установленна важная роль жидкой фазы, формирующейся в процессе обжига кордиеритосодержащих материалов, поскольку химический состав расплава, его характеристики, в первую очередь, вязкость и смачивающая способность, оказывают существенное влияние на процессы спекания и кордиеритообразования.

Данные микронзондового анализа показали, что повышение температуры обжига сопровождается частичным растворением в расплаве оксидов MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к формированию в нем группировок, близких по строению к кордиеритовым, при охлаждении которого имеет место частичная кристаллизация. Эти выводы сделаны на основании результатов ДТА, полученных в режиме охлаждения, для композиции 2Гб, подвергнутой предварительному нагреву до температуры 1360 °С. При этом в области температур 1250–1180 °С фиксируется экзотермический эффект, связанный, по нашему мнению, с кристаллизацией кордиерита из расплава, что позволяет объяснить низкое содержание стеклофазы (до 14 %) в продуктах высокотемпературного обжига, установленное с помощью оптической микроскопии.

Из данных литературы известно, что в структуре кордиерита возможны гетеровалентные замещения ионов, протекающие по схеме  $2\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$ , а также  $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$  с образованием кварцеподобных твердых растворов, способных влиять на свойства кордиеритосодержащих изделий. С целью проверки возможности образования твердых растворов в опытных композициях были синтезированы материалы с соотношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (модуль M), отличным от стехиометрического (M = 0,400), в частности с M < 0,400 (недостаток глинозема) и M > 0,400 (избыток глинозема).

Определение параметров ячейки кордиерита показало, что в продуктах обжига всех композиций идентифицируется высокотемпературная форма кордиерита гексагональной сингонии – индиалит.

Установлено отклонение значений параметра «а» элементарной ячейки и ее объема «V» синтезированного индиалита от стандартных значений ( $a_{\text{ст}} = 9,770 \text{ \AA}$  и  $V_{\text{ст}} = 773,0 \text{ \AA}^3$ ). Однако малая величина полученных отклонений ( $\Delta a_{\text{эксп}} = 0,002\text{--}0,019 \text{ \AA}$ ), а также отсутствие зависимости между соотношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в материале и значениями «а» и «V», указывают, что причина этого не связана с формированием кварцеподобных твердых растворов, а обусловлена влиянием других факторов.

Как показали полученные данные, вариация содержания оксидов алюминия и кремния в составах кордиеритовых масс неоднозначно влияет на основные характеристики синтезируемых керамических материалов. Так, повышение содержания кремнезема относительно стехиометрического (за счет уменьшения количества  $Al_2O_3$ ), приводит к росту содержания расплава при обжиге, при этом возрастает склонность к деформации образцов. Напротив, увеличение содержания  $Al_2O_3$  в составах масс тормозит спекание образцов, вызывая возрастание температуры обжига. Содержание кордиерита в продуктах обжига закономерно снижается при отклонении соотношения  $Al_2O_3/SiO_2$  от стехиометрического.

Изучение влияния добавок на процессы, происходящие при синтезе кордиеритовой керамики, проводилось с целью улучшения свойств материала и интенсификации процесса фазообразования. Изучалось влияние двух типов добавок – гетеро- и гомофазных. В качестве гетерофазной добавки положительные результаты обеспечивает введение в экспериментальные составы до 3–5 % тонкоизмельченного кордиерита, предварительно синтезированного при температуре 1350 °С с выдержкой в течение 6 ч. При этом наблюдается снижение температуры формирования кордиерита, а также увеличение его выхода (на 10 %) в сравнении с массой, не содержащей добавки (при одинаковых условиях синтеза), что отражается на ТКЛР продуктов обжига. Очевидно, это связано с тем, что малые ( $d < 1$  мкм) равномерно распределенные в массе частицы кордиеритового спека являются центрами (затравкой), на которых в процессе обжига осуществляется ускоренный рост кристаллов кордиерита.

Изучение влияния гомофазных добавок, в качестве которых использовались соединения никеля, железа, хрома, цинка, висмута, циркония и др., показало, что наиболее действенное влияние на синтез кордиерита оказывает оксид железа (II) в количестве 2 % при введении в массу 2гб, что подтверждается данными, приведенными на рисунках 5–7.



**Рисунок 5 – Изменение интенсивности основного максимума индиалита ( $d=0,848$  нм) при различном содержании оксида железа (температура обжига 1200 °С)**



**Рисунок 6 – Зависимость ТКЛР материала от содержания добавки (температура обжига 1200 °С)**

Анализ полученных данных в совокупности с результатами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показал, что ионы  $Fe^{2+}$  в основном концентрируются не в расплаве, как это обычно наблюдается в железосодержащих кера-

мических системах, а встраиваются в кристаллическую решетку кордиерита, занимая в ней позиции ионов  $Mg^{2+}$ .



Рисунок 7 — Зависимость водопоглощения образцов от содержания добавки (температура обжига 1200 °C)

Способность ионов  $Fe^{2+}$  изоморфно замещать  $Mg^{2+}$  в структуре силикатов и алюмосиликатов известна и объясняется близостью их характеристик: теплот взаимодействия с кислотными оксидами, размеров ионов и их зарядов. В результате снижается температура начала формирования кордиерита, увеличивается его выход. Напротив, ионы  $Fe^{3+}$  преимущественно концентрируются в стекловидной фазе, что приводит к улуч-

шению спекания образцов масс, содержащих  $Fe_2O_3$ . Важно, что введение железосодержащих добавок в количестве до 2 % не приводит к заметному изменению электропроводности и химической устойчивости синтезированных материалов.

Проведенные исследования железосодержащих кордиеритовых масс позволили объяснить причину устойчивости высокотемпературной формы кордиерита — индиалита при низких температурах (вплоть до комнатной). Установлено, что изменение минерального состава глинистого сырья не влияет на полиморфизм кордиерита: в продуктах обжига неизменно фиксируется индиалит. Важно, что во всех исследуемых составах присутствуют ионы железа (как в форме  $Fe^{3+}$ , так и  $Fe^{2+}$ ), вносимые либо с исходным сырьем, либо с добавками. Замещение ионов по схеме  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$  и связанная с этим незначительная деформация кристаллической решетки кордиерита, отмеченная при изучении ее параметров, по-видимому, препятствует переходу высокотемпературного кордиерита в низкотемпературную форму при охлаждении. Исключение ионов железа из состава масс путем проведения синтеза кордиеритсодержащей керамики на основе химически чистых соединений  $MgCO_3$ ,  $Al(OH)_3$  и  $SiO_2$  показало, что в качестве основной фазы присутствует низкотемпературный кордиерит, характерной особенностью которого является наличие на дифрактограммах триплета в области углов  $2\theta = 29 - 30^\circ$ , а также более высокие значения ТКЛР (до  $3,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), по сравнению с его высокотемпературной модификацией — индиалитом, ТКЛР которого не превышает  $2,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

В качестве основного магнийсодержащего компонента исследуемых кордиеритовых масс использовался тальк онотский. Поскольку тальк относится к дорогостоящим материалам, была изучена возможность применения магнийсодержащей горной породы — ультрабазита, распространенного в центральной части кристалли-

ческого фундамента Республики Беларусь. Исследования показали возможность частичной (до 20 %) замены галька указанной породой [5, 28].

**Четвертая глава** посвящена обработке технологии получения кордиеритсодержащей керамики, оценке эксплуатационных свойств синтезированных материалов со статистической обработкой полученных экспериментальных данных.

Проведенное изучение процессов старения и деградации структуры синтезированной термостойкой керамики свидетельствует о том, что разрушение изделий в процессе термоциклирования в основном происходит вследствие наличия в нем фаз, заметно отличающихся значениями температурного коэффициента линейного расширения. Это приводит к постепенному развитию микро- и макротрещин на границах раздела фаз под влиянием термических напряжений, формированию магистральной трещины и, в итоге, к разрушению изделия. Доказана возможность увеличения содержания гидрослюда в составах кордиеритовых масс до соотношения «каолинит : гидрослюда» близкого к 1:1 без ухудшения основных характеристик синтезированных материалов. Установлено, что получаемые термостойкие материалы на основе легкоплавкой глины месторождения «Гайдуковка» характеризуются достаточно высокими эксплуатационными свойствами: ТКЛР –  $(2,2-2,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; термостойкость – 115–118 теплосмен; водопоглощение – 7–9 %; механическая прочность при изгибе – 97,5 МПа. Однако при этом следует отметить, что температура эксплуатации изделий, включающих указанную глину, не должна превышать 1200 °С.

Представлены результаты оптимизации технологии получения кордиеритсодержащих керамических изделий сложной формы методом полусухого прессования, включающей, в отличие от традиционной технологии, стадию механоактивации исходных смесей с помощью вибропомола и позволяющей получать шихту с размером частиц менее 2 мкм (удельная поверхность составляет 12000–13000 см<sup>2</sup>/г), что обеспечивает активизацию процессов спекания и фазообразования [29].

Установлена возможность замены синтезированного при высокой температуре (1350 °С) кордиеритового спека молотыми отходами (бой изделий), что позволяет снизить затраты при производстве керамики [1, 18–20, 29].

По разработанной технологии получены термостойкие изделия методом скоростного однократного обжига при скорости подъема температуры 300 °С/ч и выдержке 1 ч при максимальной температуре 1250 °С. Изготовленная по приведенной технологии партия электроизоляторов в количестве 1200 шт. внедрена на ЗАО БСЗ «Атлант», что позволило избежать остановки печей отжига, используемых для термообработки деталей компрессоров.

Фактический экономический эффект от внедрения разработанных изделий (в количестве 700 шт.) составил 13 545 тыс. рублей (в ценах 2007 г.).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что использование для синтеза кордиеритсодержащей керамики глинистого сырья, содержащего наряду с каолинитом до 20 % гидрослюда

(иллита), оказывает положительное влияние на протекание двух основных процессов при обжиге кордиеритовых масс: спекания с участием жидкой фазы и кордиеритообразования, реализуемого, в основном, в ходе твердофазных реакций. Так, температура при которой достигается максимальный выход кордиерита (80–85 %) снижается на 60–70 °С по сравнению с каолининовой массой. Кажущаяся плотность образцов на основе иллитсодержащих масс на 150–200 кг/м<sup>3</sup> выше, чем контрольных в интервале температур обжига 1100–1300 °С. Таким образом, выявлена возможность решения двух основных проблем традиционной технологии производства кордиеритсодержащей керамики на основе каолининового сырья: снижение температуры обжига и расширение интервала спекания (до 210 °С) [2, 23].

2. Выявлено, что замена технического глинозема на гиббсит позволяет снизить температуру начала формирования кордиерита в продуктах обжига на 50 °С, а водопоглощение на 8–10 % (при температурах обжига 1200 °С и выше); в продуктах высокотемпературного синтеза (выше 1250 °С) возрастает количество кордиерита (в форме индиалита) за счет снижения содержания сопутствующих фаз – муллита и энстатита. Количество стеклофазы в интервале температур обжига 1250–1350 °С составляет 12 – 14 % [1, 2, 11–17, 23, 26–29].

3. Установлено, что химический состав образующегося расплава и его свойства в значительной степени влияют на процессы спекания и фазообразования в исследуемых композициях. На основе определения химического состава стекловидной фазы продуктов обжига с помощью микрозондового анализа, а также данных ДТА, полученных в процессе их охлаждения, показано, что при увеличении температуры синтеза происходит насыщение расплава, преимущественно щелочесиликатного, кордиеритобразующими оксидами (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что приводит к формированию в нем группировок, близких по строению к кордиеритовым. В итоге отмечается дополнительное выделение индиалита из расплава за счет его частичной кристаллизации при охлаждении [5, 6, 21, 22].

4. Результаты определения причины расширения температурной области устойчивости высокотемпературной модификации кордиерита – индиалита методами ЭПР, РФА, ДТА и дилатометрии позволили установить, что это явление связано с частичным замещением ионов Mg<sup>2+</sup> на Fe<sup>2+</sup> в кристаллической решетке кордиерита [3, 19].

5. На основе оптимальных составов сырьевых смесей получены термостойкие изделия однократным низкотемпературным обжигом при температуре 1200–1250 °С в зависимости от природы глинистого сырья со скоростью подъема температуры до 300 °С/ч и выдержке при максимальной температуре 1 ч при сохранении высокого выхода кордиерита до 80–85 % [4–6, 23].

6. Разработана энерго- и материалосберегающая технология получения термостойкой керамики на основе легкоплавкого полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь с повышенным содержанием гидрослоды [2, 5, 6, 20 – 22].

### Рекомендации по практическому использованию

1. Установлены факторы, определяющие высокий уровень основных характеристик синтезированной керамики. К ним относятся: температура синтеза и время

выдержки при максимальной температуре, тип применяемых сырьевых материалов, вид и содержание добавок [1–29].

2. Усовершенствована технология получения кордиеритсодержащей керамики, позволяющая получать термостойкие изделия сложной формы скоростным однократным обжигом в интервале температур 1200–1250 °С при скорости подъема температуры 300 °С/ч и выдержке в течение 1 ч [2, 5–7].

3. Разработанная термостойкая кордиеритсодержащая керамика может быть рекомендована для изготовления изделий, работающих в условиях переменных температур, например, электроизоляторов для металлургических печей отжига.

По предложенной технологии выпущена партия керамических изоляторов для печей отжига в количестве 1200 штук. Эксплуатация опытной партии на ЗАО БСЗ «Атлант» показала, что фактический экономический эффект от внедрения разработанных изделий по двум наименованиям (700 шт.) составляет 13 545 тыс. белорусских рублей (в ценах 2007 г.) [5].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в научных журналах

1. Терещенко, И.М. Пути снижения энергоемкости процесса производства кордиеритовых изделий / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хіміч. навук. – 2005. – № 3. – С. 94–97.

2. Терещенко, И.М. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – №12. – С.35–38.

3. Ультрамафиты кристаллического фундамента Беларуси – возможное сырье для производства технических силикатных материалов / Н.В. Аксаментова, С.Е. Баранцева, В. Г. Лугин, В. Д. Кожин, В. М. Кононович, Р.Ю. Попов // Литосфера. – 2007. – № 2. – С. 154–166.

4. Терещенко, И.М. Применение ресурсосберегающей технологии для производства керамических материалов / И.М. Терещенко, Н.В. Аксаментова, Р.Ю. Попов // Строительная наука и техника. – 2009. – № 4. – С. 31–34.

5. Терещенко, И.М. О возможности использования импортозамещающей технологии производства термостойких материалов / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов, А.П. Кравчук // Строительная наука и техника. – 2009. – № 2. – С. 81–85.

6. Использование нетрадиционных сырьевых материалов для получения термостойкой керамики / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов, А. П. Кравчук, Л.С. Ивашкевич // Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 14–16.

Use of unconventional initial materials to obtain heat-proof ceramic / I. M. Tereshchenko, R.Y. Popov, A.P. Kravchuk, L. S. Ivashkevich // Glass and Ceramics – V. 66, № 3 – 4, USA. – 2009. – Pp. 129–131.

7. Терещенко, И.М. Оценка содержания кристаллических фаз в кордиеритсодержащей керамике / И.М. Терещенко, Р. Ю. Попов, А. П. Кравчук // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 49 – 52.

8. Влияние стекловидной фазы на процессы, протекающие при синтезе кордиеритсодержащей керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов, А.П. Кравчук, И.Л. Пытько // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №10. – С.42–46.

#### Материалы конференций

9. Эффективная технология производства термостойких изделий / И. М. Терещенко, Г. Н. Пунько, Г. И. Солоха, Р. Ю. Попов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 ноября 2000 г. / Беларус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 157–159.

10. Попов, Р.Ю. Термостойкие массы для хозяйственных керамических изделий / Р.Ю. Попов // Новые материалы и технологии их обработки: материалы III респ. студ. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 апреля 2002 г. / Беларус. нац. техн. ун-т; редкол.: Б.М. Хрусталев [и др.]. – Минск, 2002. – С. 37–38.

11. Терещенко, И.М. Разработка основ эффективной технологии производства кордиеритовых изделий / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов, Г.В. Попова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. научн.-техн. конф., Минск, 26–28 ноября 2003 г./ Беларус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 76–78.

12. Попов, Р. Ю. Исследование влияния гидрослюды на синтез кордиеритовой керамики / Р. Ю. Попов // III Международная межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов: сб. материалов конф., Гомель, 24–25 апреля 2003 г. / Гомельск. гос. техн. ун-т им. П.О. Сухого; редкол.: С.И. Тимошин [и др.]. – Гомель, 2003. – С. 138–141.

13. Терещенко, И. М. Рационализация технологии производства кордиеритовой керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов, А.В.Тужик // Прогрессивные технологии технологические процессы и оборудование: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Могилев, 15–16 мая 2003 г. / Могилевский гос. техн. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2003. – С. 212–213.

14. Попов, Р. Ю. Пути повышения эффективности производства термически устойчивых электроизоляционных изделий / Р.Ю. Попов // IV Международная межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов: сб. материалов конф., 8–9 апреля 2004 г. / Гомельск. госуд. техн. ун-т им. П.О. Сухого; редкол.: С.И. Тимошин [и др.]. – Гомель, 2004. – С. 113–117.

15. Попов, Р. Ю. О возможности снижения энергозатрат при производстве изделий из кордиерита / Р. Ю. Попов // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления: сб. материалов V Междунар. межвуз. науч.-технич. конф. студ., магистр, и аспирантов, посвященной 60-летию Победы в Великой Отечеств. войне, 12–13 мая 2005 г./ Гомельск. госуд. техн. ун-т им. П.О. Сухого; редкол.: С. И. Тимошин [и др.]. – Гомель, 2005. – С. 86–88.

16. Попов, Р.Ю. Пути снижения энергозатрат при производстве термостойкой керамики / Р.Ю. Попов // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: материалы Междунар. науч.-

практ. конф., Белгород, 2005. / Белгородск. гос. техн. ун-т; редкол.: А.М. Гридчин [и др.]. – Белгород, 2005. – №10. – С. 248–250.

17. Попов, Р.Ю. Получение кордиеритовых изделий на основе каолинито-гидрослюдистого глинистого сырья / Р.Ю. Попов // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы респ. науч.-техн. конф. асп., магистр. и студ., Могилев, 27 января 2005 г./ Белорус.-Рос. ун-т.; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2005. – С. 192.

18. Попов, Р.Ю. Оптимизация технологии производства термостойких изделий на основе кордиерита / Р.Ю. Попов // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы респ. науч.-техн. конф. асп., магистр. и студ., Могилев, 26 января 2006 г. / Белорус.-Рос. ун-т.; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2006. – С. 196.

19. Терещенко, И.М. Исследование влияния добавок-минерализаторов на процессы, протекающие при однократном обжиге кордиеритовых масс / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VI Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сентября 2006 г. / Гродн. гос. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2006. – С. 19–24.

20. Терещенко, И.М. Использование минерального сырья Беларуси для получения изделий технического назначения / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Инновационное развитие геологической науки – путь к эффективному и комплексному освоению ресурсов недр: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 19–21 декабря 2007 г. / РУП «Белорус, науч.-исслед. геологоразвед. ин-т»; редкол.: Н.С. Петрова [и др.]. – Минск, 2007. – С.358–361.

21. Терещенко, И.М. Использование отечественного сырья для производства термостойких кордиеритовых изделий скоростным режимом термообработки / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VII Международной науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сентября 2007 г./ Гродн. гос. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 419–423.

22. Терещенко, И.М. Особенности получения кордиеритсодержащей керамики при использовании глинистого сырья Республики Беларусь / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов, А. П. Кравчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 19 – 20 ноября 2008 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 74–78.

23. Терещенко, И.М. Влияние глин, содержащих гидрослюдистый компонент, на технологию получения термически стойкой керамики на основе природного сырья / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: материалы Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Апатиты, 8–11 апреля 2008 г. / Кольский науч. центр РАН; редкол.: Н.Н. Гришин [и др.]. – Апатиты, 2008. – С. 211–214.

**Тезисы докладов**

24. Попов, Р.Ю. Керамические массы повышенной термостойкости для бытовых изделий / Р.Ю. Попов // Тезисы 53-й студ. науч.-техн. конф., Минск, 20–25 мая 2002 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2002. – С. 181.

25. Попов, Р.Ю. О влиянии сырьевых компонентов на синтез кордиеритовых материалов / Р.Ю. Попов // НИРС-2003: тезисы докладов VIII респ. науч.-техн. конф. студ. и асп., Минск, 9–10 декабря 2003 г. / Белорус. нац. технич. ун-т; редкол.: Б.М. Хрусталеv [и др.]. – Минск, 2003. – С. 207–208.

26. Попов, Р.Ю. Повышение эффективности производства кордиеритовых материалов / Р.Ю. Попов // IX Республиканская научная конференция студентов и аспирантов Республики Беларусь «НИРС-2004»: тезисы докл. научн. конф. студ. и асп., Гродно, 26–27 мая 2004 г. / Гродн. госуд. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.] – Гродно, 2004. – С. 74–76.

27. Термостойкие керамические материалы для работы в условиях длительного термоциклирования / Е.М. Дятлова, И. М. Терещенко, С.Е. Баранцева, В. В. Тижовка, Е.С. Какошко, Р. Ю. Попов // Белорус.-польский науч.-практ. семинар: тезисы докл. науч.-практ. семинара, Ольштын (Польша), 4–7 окт. 2004 г./ ГУ «БелИСА». – Минск, 2004. – С. 108–109.

28. Попов, Р.Ю. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии производства термостойкой химически устойчивой керамики / Р.Ю. Попов, И.М. Терещенко // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл., 23–28 сентября 2007 г.: в 5 т. / Рос. акад. наук; редкол.: Г.Ф. Терещенко [и др.]. – М., 2007. – Т.3. – С. 24.

#### **Патенты Республики Беларусь**

29. Состав шихты для изготовления кордиеритовой керамики: пат. 8183 Респ. Беларусь, МПК7 С 04 В 35/ 195 / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов; заявитель БГТУ. – № а 20040151; заявл. 01.03.04; опубл. 30.09.05// Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 3. – Ч.1 – С.198.

## РЭЗІЮМЭ

Папоў Расціслаў Юр'евіч

### Тэрмаўстойлівыя керамічныя кардыерытавыя матэрыялы з паніжанай тэмпературай абпалу

**Ключавыя словы:** кардыерыт, індыяліт, тэрмаўстойлівасць, фазавы склад, структура, тэхналогія, ультрабазіт, аднаразовы абпал, аптымізацыя.

**Мэта работы** – атрыманне тэрмаўстойлівай кардыерытавай керамікі па энергазберагальнай тэхналогіі; выяўленне фактараў, якія забяспечваюць зніжэнне энергетычных выдаткаў, зберажэнне матэрыяльных рэсурсаў і павелічэнне тэрміну службы высокатэмпературных цеплавых агрэгатаў, а таксама кіраванне фазайтварэннем падчас сінтэзу кардыерытавай керамікі.

**Метады даследавання** – дылатаметрыя, дыфэрэнцыяльна-тэрмічны, рентгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, электронна-зондавы мікрааналіз, аптычная мікраскапія, электронны парамагнітны рэзананс, хімічны аналіз, рентгенафлюарэсцэнтны аналіз.

Вывучаны ўплыў гідраслодзянага кампаненту на працэсы спякання і фазайтварэння тэрмаўстойлівых матэрыялаў. Даследавана паслядоўнасць фармавання крышталічных фаз, а таксама выяўлены фактары, якія забяспечваюць актывізацыю кардыерытайтварэння ў зыходных сыравінных кампазіцыях. Вызначана роля гібсіту і дабавак-мадыфікатараў на працэс фармавання трывалай аднастайнай структуры керамікі пры яе абпале.

Устаноўлена, што асноўнай фазай, якая забяспечвае тэрмаўстойлівасць керамічнага матэрыялу, з'яўляецца індыяліт  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  – высокатэмпературная гексаганальная мадыфікацыя кардыерыту, стабільная да пакаёвай тэмпературы, у выніку ізаморфнага замяшчэння  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ . Пашыраны звесткі пра паслядоўнасць цвердафазных рэакцый падчас сінтэзу кардыерытавых матэрыялаў, якая можа быць выражана наступнай схемай: зыходная сыравінная кампазіцыя  $\xrightarrow{1100-1330^\circ\text{C}}$  муліт + энстатыт + крэменязём + шпінель + крышталіт  $\xrightarrow{1000-1100^\circ\text{C}}$  індыяліт (асноўная фаза) + муліт + энстатыт (спадарожныя фазы). Устаноўлена, што пры павышаных тэмпературах абпалу адбываецца растварэнне ў расплаве аксідаў магнію і алюмінію, што забяспечвае фармаванне групавак, блізкіх па будове да кардыерытавых. Пры астуджванні расплаву адбываецца яго частковая крышталізацыя з выдзяленнем дадатковай колькасці кардыерыту (індыяліту).

Распрацавана рэцэптура керамічнай масы на аснове айчынных сыравінных матэрыялаў для вытворчасці кардыерытзмяшчальнай керамікі і тэхналогія атрымання тэрмаўстойлівых вырабаў хуткасным аднаразовым абпалам у інтэрвале тэмператур  $1150-1250^\circ\text{C}$  пры хуткасці нагрэву  $300^\circ\text{C}/\text{гадз}$ .

**Галіна выкарыстання** – высокатэмпературныя цеплавыя агрэгаты, у якіх выкарыстоўваюцца керамічныя элементы, якія працуюць ва ўмовах рэзкіх перападаў тэмператур.

## РЕЗЮМЕ

Попов Ростислав Юрьевич

### Термостойкие керамические кордиеритсодержащие материалы с пониженной температурой спекания

**Ключевые слова:** кордиерит, индиалит, термостойкость, фазовый состав, структура, технология, ультрабазит, однократный обжиг, оптимизация.

**Цель работы** – получение термостойкой кордиеритсодержащей керамики по энергосберегающей технологии; выявление факторов, обеспечивающих снижение энергетических затрат, сбережение материальных ресурсов и увеличение срока службы высокотемпературных тепловых установок, а также управление фазообразованием в процессе синтеза кордиеритсодержащей керамики.

**Методы исследования** – дилатометрия, дифференциально-термический, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, оптическая микроскопия, электронный парамагнитный резонанс, химический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ.

Изучено влияние гидрослюдистого компонента на процессы спекания и фазообразования термостойких материалов. Исследована последовательность формирования кристаллических фаз, а также выявлены факторы обеспечивающие активизацию кордиеритообразования в исходных сырьевых композициях. Определена роль гиббсита и модифицирующих добавок на процесс формирования прочной однородной структуры керамики при ее обжиге.

Установлено, что основной фазой, обеспечивающей термостойкость керамического материала, является индиалит  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  – высокотемпературная гексагональная модификация кордиерита, стабильная вплоть до комнатной температуры за счет изоморфного замещения  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ .

Расширены сведения о последовательности твердофазных реакций в процессе синтеза кордиеритсодержащих материалов на основе глинистого сырья, которая может быть представлена следующей схемой: исходная сырьевая композиция  $\xrightarrow{1000-1100^\circ\text{C}}$  муллит + энстатит + кремнезем + шпинель + кристобаллит  $\xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}}$  индиалит (основная фаза) + муллит + энстатит (сопутствующие фазы).

Установлено, что при повышенных температурах обжига происходит растворение в расплаве оксидов магния и алюминия, что обеспечивает формирование группировок, близких по строению к кордиеритовым. При охлаждении расплава происходит его частичная кристаллизация с выделением дополнительного количества кордиерита (индиалита).

Разработана рецептура керамической массы на основе отечественных сырьевых материалов для производства кордиеритсодержащей керамики и технология получения термостойких изделий скоростным однократным обжигом в интервале температур 1150–1250 °С при скорости нагрева 300 °С/ч.

**Область применения** – высокотемпературные тепловые агрегаты, в которых используются керамические элементы, работающие в условиях резких перепадов температур.

## SUMMARY

Popov Rostislav Yrievich

### Heat-resistant cordierite containing ceramics with the lowered sintering temperature

**Keywords:** cordierite, indialite, thermostability, phase composition, structure, technology, ultrabasite, single-firing, optimization.

**The aim of the work** – derivation of heat-resistant cordierite-containing ceramics using the energy-saving technology; detection of factors which provide the expenditure of energy decrease, saving of material resources and increase of high-temperature heat installations life, and also the management of the phase formation in the process of cordierite-containing ceramic synthesis.

**Research methods** are dilatometry, differential thermal analysis, X-ray phase analysis, scanning electronic microscopy, electron probe microanalysis, optical microscopy, electron paramagnetic resonance, chemical analysis, X-ray fluorescence analysis.

The effects of hydromicaceous component on the process of sintering and phase formation of heat-resistant materials were researched as well as the sequence of crystal phase formation. Also the factors providing the activation of cordierite formation in initial raw composition were detected. Moreover the role of hydrargillite and modifying agent in the firing process and formation of the strong homogeneous structured ceramics was determined.

It was established that the basic phase providing heat-resistant of the ceramics was indialite  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  or high-temperature hexagonal modification of cordierite, which is stable till room temperature by means of isomorphic replacement  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ .

Knowledge on solid-phase reactions sequence in a process of cordierite-containing ceramic synthesis on the basis of clay raw materials was extended that can be presented as the following scheme:

initial raw composition  $\xrightarrow{1000-1100^\circ\text{C}}$  mullite + enstatite + silica + spinel + cristobalite  $\xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}}$  indialite (basic phase) + mullite + enstatite (accompanying phases).

It is researched that at the high firing temperature the dissolution in melting of magnesium and aluminum oxides is taking place that provides the formation of the groups with structure similar to the cordierite. In case of cooling of the melting the partial crystallisation comes to it with allotment of additional quantity of the cordierite (indialite).

By this work it was generated the formulation of ceramic mass based on domestic raw materials used for production of cordierite-containing ceramics and the technology of derivation of thermostable products using the high speed single-fire in temperature interval from 1150 till 1250 °C with heating rate 300 °C/h.

**Application areas** : high-temperature heat installations with ceramics elements which work in the large temperature drop environment.

Научное издание

Попов Ростислав Юрьевич

**ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОРДИЕРИТСОДЕРЖАЩИЕ  
МАТЕРИАЛЫ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ**

Автореферат

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

Ответственный за выпуск Р.Ю. Попов

Подписано в печать 11.04.2011. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 114 .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических и информационных технологий  
учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова 13а.

ЛП № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.