

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА И МЕРТЕЛЯ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА ПЕЧЕЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дятлова Евгения Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Какошко Елена Станиславовна, младший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Шидловский Александр Владимирович, студент 5 курса, факультет «Химическая технология и техника», учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Белинко Светлана Константиновна, инженер кафедры технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Плышевский Сергей Васильевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии вяжущих материалов, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Феткевич Оксана Ростиславовна, инженер кафедры технологии вяжущих материалов, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Отопление как средство создания необходимых комфортных условий возникло в древнейшие времена и с тех пор является спутником человека на пути цивилизованного развития. В настоящее время такими системами отопления являются камины и бытовые печи. Камин не предназначен для аккумуляции теплоты, он имеет малую теплоемкость и греет только тогда, когда горит топливо, но при этом начинает отдавать теплоту посредством излучения сразу и быстро обогревает холодные помещения. В отличие от каминов бытовые печи аккумулируют тепло и отдают его помещению посредством конвекции в течение промежутка времени, длительность которого зависит от конструкции печи и теплопроводности кладочных материалов /1/.

Огонь в печи или камине создает в доме особый климат спокойствия. Но не следует одновременно забывать о том, какую угрозу несет в себе огонь. Исследования причин гибели и травматизма людей на пожарах, выполненные в НИИ пожарной безопасности и чрезвычайных ситуаций Республики Беларусь, показали, что большинство пожаров происходит из-за некачественных кладочных материалов, применяемых в строительстве бытовых печей. Установлено, что термостойкость выпускаемого в настоящее время керамического кирпича не превышает в ряде случаев нескольких теплосмен, что может быть обусловлено неправильным подбором сырьевых компонентов и их зерновых составов, обжи-

гом изделий при температуре, не обеспечивающей достаточную термостойкость и другими факторами.

В настоящее время действующие нормативные документы не содержат в полном объеме противопожарных требований, предъявляемых к бытовым печам. Термические свойства стандартом СТБ 116699 не регламентируются, хотя этот показатель является неоспоримо важным.

В этой связи возникает необходимость в разработке сырьевых масс и технологических параметров получения керамического кирпича с целью повышения его термических свойств. Улучшение эксплуатационных характеристик может быть достигнуто за счет регулирования химико-минералогического состава применяемого глинистого сырья, введения специальных добавок, оптимизации зернового состава массы, параметров формования и термической обработки.

Помимо вышеперечисленного, следует отметить, что срок службы печных агрегатов зависит не только от свойств керамического кирпича, но и от применяемых при кладке печей растворов (мертелей), от их согласованности по основным термическим характеристикам. Как известно, мертели для кладки печей в Республике Беларусь не выпускаются, требования к ним не регламентируются. Их состав определяется спонтанно, как правило, каменщиком, производящим кладочные работы. Однако в большинстве случаев несогласованность термических характеристик кирпича и мертеля приводит к появлению трещин в кладочных швах, нередко к их разрушению, вываливанию из кладки, что нарушает ее целостность и может вызвать выбивание пламени из печи, что в свою очередь повышает пожароопасность эксплуатации печи и приводит к пожарам со всеми вытекающими последствиями.

Эта проблема неоднократно обсуждалась в РБ на различных уровнях и совершенно очевидно, что решить ее можно только при введении нормативных параметров на строительство бытовых печей, но для этого необходимо разработать составы, технологию и организовать производство термостойких кладочных материалов (кирпича и мертеля). При этом необходимым условием является применение отечественного сырья и традиционных технологий, чтобы не вызвать значительного повышения стоимости изделий, так как их потребителями будут в основном граждане среднего достатка. Это имеет и государственное значение, поскольку такие материалы могут быть успешно использованы для сооружения топочных устройств в агропромышленном комплексе.

В связи с вышеизложенным целью научно-исследовательской работы является разработка составов, технологии получения термостойкого кирпича и мертеля для кладки печей бытового и другого назначения и необходимой технической документации для организации их производства.

Данная НИР выполняется в УО «БГТУ» в рамках и ГПОФИ «Архитектура и строительство» с июля 2007 года. Заявленному проекту предшествовали теоретические и поисковые исследования, проведенные на кафедрах технологии стекла и керамики и химической технологии вяжущих веществ. К выполнению

III) привлечены квалифицированные специалисты обеих кафедр, так как они включает по существу два направления. В работе принимают участие аспиранты, магистранты и студенты старших курсов.

Для достижения вышеуказанной цели были поставлены и решаются в настоящее время следующие задачи:

- анализ критериев термостойкости материалов и методов повышения этой характеристики, на основании которого была разработана научная концепция создания термостойких керамических и связующих материалов для кладки печей;
- сравнительный анализ по термомеханическим и другим показателям продукции ведущих кирпичных заводов РБ;
- исследование свойств природного алюмосиликатного и техногенного сырья и разработка на их основе составов керамического кирпича и мертеля с нормализованными термическими свойствами;
- установление влияния состава и технологических параметров получения материалов на их свойства;
- разработка технологических схем получения термостойких керамических материалов и необходимой технической документации.

Термическая стойкость – это способность материалов противостоять, не разрушаясь колебаниям температуры при резком нагреве или охлаждении. Известно, что более одной трети выпускаемых огнеупоров разрушается вследствие недостаточной термостойкости.

Термостойкость является комплексной характеристикой материала, которая определяется как свойствами материала, так и условиями "термонагружения", т.е. скоростью и величиной изменения температуры тела (интенсивностью теплового потока).

Термическая стойкость конструктивных элементов обуславливается весьма большим количеством физико-механических свойств материала, формой, размерами изделия, а также характером тепловой и механической нагрузки /2/.

Все это свидетельствует о том, что создание материалов, имеющих оптимальную термостойкость для определенных условий службы, очень сложная задача, если учесть, что некоторые характеристики меняются с изменением температуры.

Керамика может испытывать умеренные термоциклические нагрузки и жесткие термоудары. Для умеренных режимов термоциклирования рекомендуются материалы с высокой прочностью, особенно если они используются в конструкциях и несут механическую нагрузку. При жестких ударах, когда неизбежно разрушение изделий, применяются материалы с более низкой начальной прочностью, но способные к релаксации напряжений благодаря своей микроструктуре. Такие изделия при термоударах, как правило, не несут больших механических нагрузок /3/.

Термостойкость как способность материала оказывать сопротивление тепловым воздействиям определяется либо экспериментально на готовых изделиях

и образцах, либо расчетами на основе определенных свойств материала. В некоторых случаях из результата вычисления термостойкости конструктивного элемента удастся выделить множитель, включающий только параметры материала, но не зависящий в количественном отношении ни от формы изделия ни от вида теплового нагружения. Очевидно, такой множитель учитывает существенную способность материала сопротивляться тепловому нагружению, поэтому его называют критерием термостойкости материала. Остальная часть результата вычисления, зависящая от геометрической формы тела и вида теплового нагружения, обычно именуется режимным фактором /3/. Такое выделение двух множителей в значительной мере осложняется тем, что при качественном изменении вида теплового нагружения и требований к несущей способности конструкции (таких, как сохранение геометрической формы или механической прочности, нераспространение или непоявление трещин, сохранение газовой проницаемости и т.д.) в критерий термостойкости материала могут входить или не входить те или иные параметры материала. Этим и объясняется существование большого количества критериев термостойкости материала. Получить единый критерий термостойкости материала, по-видимому, также невозможно, как, например, невозможно во всех случаях пользоваться единой теорией прочности при механических нагрузках.

Несмотря на многочисленные исследования, критериальные способы оценки термостойкости все еще недостаточно проверены и надежны в различных условиях эксплуатации материалов. Наиболее надежно оценить термостойкость пока удается только с помощью экспериментальных исследований. При проведении последних приходится решать два основных методических вопроса: каким образом производить тепловое нагружение и как фиксировать критическое уменьшение несущей способности образца.

В основе явлений, вызывающих термическое разрушение, лежат процессы, связанные с возникновением в материале напряжений. Рассматриваются напряжения двух видов: I рода, или чисто термические, вызываемые градиентами температур, и II рода, вызываемые анизотропией термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), локальными химическими реакциями, неравномерным изменением объема при полиморфизме и т. п. Эти напряжения возникают при постоянной температуре, их называют также "химическими" или микроструктурными. В обоих случаях напряжения возникают только тогда, когда материал не имеет возможности свободно изменять свой объем. Наиболее подробно изучена термостойкость при напряжениях I рода /3/.

Следует отметить, что практически все исследования по термостойкости проведены для огнеупорных материалов и крайне мало для керамических изделий другого назначения.

Термостойкость принято выражать, как это было впервые введено Винкельманом и Шоттом, в критериальной форме: R — прочность материала/напряжение, где R — общий символ для обозначения критериев термостойкости (R — первая буква английского слова Resistance). Установлено свыше 22

интерес термостойкости для различных условий службы огнеупоров. Это означает, что выбор или создание материала с требуемой термостойкостью для данных условий службы представляет собой, как уже отмечалось выше, сложную задачу.

Термостойкость огнеупоров при напряжениях I рода описывается с разных точек зрения: теории термостойкости хрупких тел при развитии в них максимальных напряжений или так называемой "теории максимальных напряжений"; теории "двух стадий"; структурной или фрагментальной теории; статистической теории или теории "слабого звена" и др.

По теории максимальных напряжений тело разрушается тогда, когда термические напряжения, возникающие в нем, больше предела прочности материала /3/.

Перепад температур в теле зависит от скорости нагревания (охлаждения), размеров тела и его теплофизических свойств. Поэтому термические напряжения в каждой точке зависят от средней температуры тела T_{cp} и температуры в данной точке.

Распределение температур (температурное поле) и термических напряжений является специальным и сложным вопросом. Формулы для расчета температур и напряжений для различной формы тел приведены в инженерных справочниках.

Основной критерий термостойкости можно определить по формуле

$$R_0 = \frac{\sigma_s}{E \cdot \alpha}$$

где σ_s – предел прочности; E – модуль упругости; α – температурный коэффициент линейного расширения.

Термостойкость материала повышается с повышением теплопроводности (λ) и температуропроводности (a). Эти показатели вводят в критерий термостойкости и получают новые критерии:

$$R^I = R \cdot \lambda; \quad R^{II} = R \cdot a$$

В критериях R , R^I и R^{II} термостойкость рассматривается как свойство материала. Но перепад температур в теле изделий, а, следовательно, и термические напряжения зависят, как уже отмечалось, не только от свойств материала, а определяются также интенсивностью передачи тепла от тела в окружающую среду, или от окружающей среды телу, или иначе от коэффициента теплоотдачи.

Практический интерес представляет зависимость термостойкости от пористости. С повышением пористости σ_s и λ уменьшаются быстрее, чем уменьшается E . Казалось бы, что с повышением пористости термостойкость при прочих равных условиях должна уменьшаться. Практикой это не подтверждается. С повышением пористости в большинстве случаев термостойкость возрастает, или изменяется незначительно. Объяснение этого противоречия дает теория "двух стадий".

По теории "двух стадий" разрушение материала под влиянием термических напряжений происходит в две стадии: зарождения трещин и их роста. Критерии R , R^I и R^{II} относятся к стадии зарождения трещин.

Теория "двух стадий" не опровергает теорию максимальных напряжений, развивает ее. Зародившиеся трещины в гетерогенных материалах, какими являются большинство керамических материалов, развиваются медленно, а могут вообще не развиваться.

По Хассельману термостойкость, обусловленная распространением трещин, описывается третьим и четвертым критериями термостойкости:

$$R^{III} = E/\sigma_0^2 \cdot (1 - \mu), \quad R^{IV} = R^{III} \cdot u_{эф}$$

где $u_{эф}$ — эффективная поверхностная энергия разрушения, μ — коэффициент Пуассона.

Критерии R и R^{IV} как бы противоположны, если с увеличением прочности критерий R возрастает, то критерий R^{IV} — убывает; с увеличением модуля упругости критерий R убывает, а критерий R^{IV} возрастает. Но противоречия здесь нет, так как критерии R и R^{IV} отражают разные процессы. В гетерогенных телах трещины зарождаются в твердых фазах и чтобы они не зарождались, тела должны обладать высокой прочностью. Распространение же трещин идет и по твердым фазам и по порам. В порах напряжения гасятся. Следовательно, для ограничения распространения трещин тело должно быть пористым и малопрочным /3/.

К материалам с высокой термостойкостью относятся такие, у которых $TKLP < 45 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; материалы, у которых $TKLP > 80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ характеризуются низкой термостойкостью. Остальные материалы занимают промежуточное положение /4/.

Несмотря на значительное развитие исследований по термостойкости многое остается неясным. Установлено, например, что при одинаковых прочих условиях, изделия, находящиеся в сжатом состоянии (под нагрузкой) имеют большую термостойкость, чем такие же изделия в свободном состоянии.

Как показали приведенные выше данные по исследованию термостойкости, комплекса свойств, обеспечивающих высокую термостойкость, можно достигнуть на основе рационального сочетания кристаллических фаз (малорастущих, высокопрочных, высокоогнеупорных) и путем регулирования микроструктуры и текстуры материала /4, 5/.

Эффективными способами повышения термостойкости помимо уменьшения $TKLP$ материала являются: повышение предела прочности за счет правильного подбора зернового состава, способа формования и оптимальной температуры обжига; увеличение теплопроводности (например, за счет введения карбида кремния); снижение модуля упругости (добавлением технического глинистого зема) и др.

Одним из перспективных путей повышения термостойкости керамических изделий является изменение структуры за счет введения в ее состав дополни-

тельной кристаллической фазы, отличающейся от матрицы по ТКЛР, обуславливающей появление микротрещин и способной вследствие этого понижать объемные и межфазные напряжения, которые возникают при термоциклировании. Термостойкость при этом увеличивается на 15-25 %.

Результаты предварительных экспериментов свидетельствуют о том, что большую роль в образовании трещиноватой структуры играет гранулометрический состав матрицы и наполнителя. Когда часть спекаемого материала состоит из частиц (1-2 мм), разделенных мелкой фракцией (менее 0,1 мм), вокруг них вследствие различия усадки образуются микротрещины. Размер фракции играет определенную роль для такого свойства как модуль упругости, его величина снижается с увеличением размера фракции /6, 7/.

Заметное влияние на термостойкость оказывает вид и расположение пор. В материале с относительно невысокой пористостью определяющее значение на величину температуропроводности, а значит и на термическую стойкость, оказывает теплопроводность. Высокие значения теплопроводности также позволяют уменьшить время прогрева помещения, то есть повысить эффективность печи, камина. Термостойкость с повышением пористости повышается тогда, когда поры участвуют в образовании так называемой фрагментарной структуры материала /5, 8/.

Если представить себе материал состоящим из отдельных объемов, разделенных пустотой – фрагментов, которые имели бы некоторую возможность относительного перемещения при термическом нагружении, то такой материал обладал бы высокой термостойкостью. Фрагментарный материал получают различными способами: применяют смеси компонентов шихт с различными ТКЛР, смешивают огнеупорные глины различной спекаемости (глина и шамот), используют различный зерновой состав (крупные зерна спекаются хуже мелких и в результате между зернами образуются трещины, разделяющие объемы материала на фрагменты), применяют направленные структуры и другие способы /5, 9/.

Известно, что в относительно пористой грубозернистой структурой при термоударе возникают трещины между зернами или внутри их, а также увеличиваются уже существующие; при этом не происходит макроскопического разрушения испытуемого тела. Возникающие трещины разбивают материал на отдельные фрагменты, способные к некоторому смещению друг относительно друга, что способствует релаксации структуры. Микротрещины также дают возможность более свободно расширяться кристаллам и зернам, благодаря чему снижается уровень микроструктурных напряжений в прилегающих к ним зонах /1, 16/.

Установлено, что материал с трещинами, развивающимися из сферических пор, более устойчив против распространения магистральных трещин и более термостоек, чем материал с эллиптическими порами. Для образования сферических пор рекомендуется вводить органические добавки (до 10-12 мас. %), выгорание которых при спекании способствует их формированию. Вместе с тем

выгорающие компоненты значительно повышают общую пористость и снижают механическую прочность. Эффективно вводить не более 2-3 % гидрофобных (особенно гидрофобных) добавок, причем лучшие результаты получаются при предварительном смешивании гидрофобной добавки с мелкодисперсной составляющей массы. При этом снижается открытая пористость за счет увеличения количества закрытых пор. В качестве выгорающих добавок рекомендуются использовать лигнин, кокс, мазут и другие материалы /6, 7/.

Анализ критериев термостойкости и имеющихся литературных данных по повышению этого показателя керамических материалов, проведенные предварительные исследования позволили сформулировать научную концепцию и пути создания термостойкого керамического кирпича для кладки печей бытового коммунального и другого назначения.

Научная концепция заключается в следующем: необходимо повысить механическую прочность и теплопроводность, снизить ТКЛР, создать оптимальную макро- и микроструктуру материалов, уменьшить количество свободного кварца в фазовом составе.

Вышперечисленные требования будут обеспечены путем:

- использования комплекса белорусских глин с различным химическим минералогическим составом;
- подбора оптимального вида отощающего материала, его количества и зернового состава;
- введения в состав модифицирующих добавок с целью регулирования фазового состава, а также вида и количества цементирующей стекловидной фазы;
- оптимизации технологических параметров производства изделий (материал и режим формования, температурно-временные параметры обжига).

Необходимо отметить, что керамический кирпич в кладке печи будет эксплуатироваться в композиции с кладочным раствором (мертелем), который также должен обладать определенными свойствами.

Обзор технической информации по мертелям свидетельствует, что разработка их ведется лишь для высокотемпературных тепловых установок. Составы их обладают повышенной огнеупорностью и содержат компоненты, которые в республике не производятся /11-14/.

Анализ работы кладочного раствора в бытовых печах показывает, что он подвергается воздействию градиента температур от комнатной до 800°C, что вызывает определенные трудности при разработке мертеля и достижения равенства его свойств при изменяющейся температуре в направлении теплового потока и в таких условиях эксплуатации, имея градиентную термообработку по толщине кладки печи, он должен обладать практически одинаковыми с печным кирпичом термомеханическими свойствами (ТКЛР, прочность, термостойкость, теплопроводность), иметь повышенную адгезию к его поверхности, низкую газопроницаемость. Вместе с тем кладочный раствор, приготовленный из мертеля, должен быть пластичным, малоусадочным, иметь хорошую водоудержи-

способностью, достаточную жизнеспособность, отверждаться при этой температуре, обеспечивать шов кладки не более 3 мм.

В связи с вышеуказанным мертель с требуемыми свойствами на основе местных материалов может быть получен только при согласованном подборе и оптимизации составов керамического кирпича и мертеля.

В соответствии с планом работы по данной НИР проводится анализ термических свойств керамического кирпича, выпускаемого предприятиями РБ. Для вышестоящих отобраны образцы изделий ведущих керамических заводов страны: Минского завода строительных материалов (основа – глина месторождения «Лукомль»), Минского керамического завода (глина месторождения «Гайдуковел»), Витебского ОАО «Керамика» (глина месторождения «Осетки»), Брестского комбината строительных материалов (глина месторождения «Щербин»), Гомельского кирпичного завода (глина месторождения «Заполье»), Горыньского кирпичного завода (глина месторождения «Городное»).

Для получения сопоставимых результатов изготовлены опытные образцы для исследования свойств и структуры. Образцы получали традиционным пластическим способом из керамических масс по заводским регламентам и оптимальным технологическим режимам. Исследуются следующие характеристики: плотность, пористость, водопоглощение, механическая прочность, термическое расширение, теплопроводность, термостойкость (методом теплосмен при нагреве до 800°C и охлаждение в воде). Кроме того, изучается поведение заводских масс при нагревании (методом дифференциально-термического анализа), фазовый состав и структурные особенности данных керамических материалов (методом РФА, оптической и сканирующей микроскопии).

Результаты исследования оптимизируются, что позволяет выбрать среди существующей продукции лучший вариант для последующей его модификации с целью повышения эксплуатационных характеристик для кладки печей. Результаты этого экспериментального материала будут представлены в промежуточном научно-техническом отчете за 2007 год.

Параллельно с указанным объемом работ проведен синтез новых керамических материалов на основе комплекса отечественных сырьевых компонентов, которые предположительно обеспечат заданный фазовый состав, структуру и требуемые термомеханические свойства.

На основании проведенных поисковых исследований для разработки составов термостойких материалов в качестве глинистого сырья использовались тугоплавкая глина месторождения "Городное" и легкоплавкая глина месторождения "Лукомль". В качестве отошающих материалов применялись (по отдельности и в комплексе) шамот алюмосиликатный, дегидратированная глина ("Городное" и "Лукомль"), гранитные отсевы, предназначенные для снижения пластичности глин и воздушной усадки полуфабриката при сушке и обжиге.

Глина месторождения "Городное" (Брестская область, Столинский район, Республика Беларусь) по цвету от желтовато-серого, серого до черного цвета.

Основная минеральная слагающая данной глины представлена каолинитом, монтмориллонитом, кварцем, иногда встречается гидрослюда.

По своим физико-химическим и технологическим характеристикам эта глина – тугоплавкая, среднедисперсная, полукислая, среднепластичная, среднетемпературного спекания, средне-спекающаяся и относится к группе каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистых глин.

Глина месторождения "Лукомль" (Витебская область, Чашницкий район) красно-бурого цвета, плотная. Минералогический состав представлен каолинитом, монтмориллонитом, вермикуллитом и кварцем. Петрографическим анализом установлено присутствие примесных минералов гетита и гидрогетита. По своим свойствам эта глина – легкоплавкая, полукислая, неспекающаяся, среднечувствительная к сушке, среднепластичная, с высоким содержанием оксидов.

Для отощения массы был использован алюмосиликатный шамот в виде отходов производства, представляющий измельченный лом огнеупорных изделий. Зерновой состав порошка шамота непрерывный с максимальным размером зерна от 2 до 3 мм. Шамот в отличие от других отощителей не снижает огнестойкости и других физико-технических свойств изделий, повышая при этом их прочность и улучшая эксплуатационные качества изделий. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в шамоте двух фаз – муллита и α -кварца.

Дегидраитированные глины обоих видов получены путем их термообработки при температуре 700-750°C, последующим измельчением и просеиванием (фракция 0-3 мм).

Гранитные отсеvy (РУПП "Гранит", г.п. Микашевичи, Брестская обл.) отходы камнедробления являются наиболее эффективной добавкой для малоусадочных керамических материалов, снижению усадки которых способствует повышенное содержание CaO. Фазовый состав гранитных отсеvов представлен анортитом ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и α -кварцем.

Шихтовые составы исследуемых масс приведены в таблице 1.

Для сравнения были изготовлены образцы из керамической массы Минского завода строительных материалов по рецептуре, мас. %: глина месторождения «Лукомль» – 75, гранитные отсеvy – 20, аглопоритовый песок – 5.

Опытные образцы готовились по традиционной пластической технологии, высушивались и подвергались обжигу при температуре 1050-1250°C с интервалом 50°C.

По стандартным методикам керамической технологии изучены основные характеристики образцов и установлена их взаимосвязь с исходным составом и температурой спекания. Так коэффициент чувствительности к сушке колеблется в интервале 0,42-1,17, снижается с увеличением количества отощителя. Наибольшее отощающее действие оказывает алюмосиликатный шамот.

Таблица 1 – Шихтовой состав опытных масс

Номер опыта	Компонент и его содержание, %					
	Глина "Городное"	Глина "Лукомль"	Дегидрати- рованная глина "Го- родное"	Дегидрати- рованная глина "Лу- комль"	Шамот алюмосили- катный	Гранитные отсевы
1	90	—	10	—	—	—
2	80	—	20	—	—	—
3	70	—	30	—	—	—
4	90	—	—	—	10	—
5	80	—	—	—	20	—
6	70	—	—	—	30	—
7	80	—	20	—	10	—
8	90	—	—	—	—	10
9	80	—	—	—	—	20
10	70	—	—	—	—	30
11	35	35	—	30	—	—
12	35	35	30	—	—	—
13	35	35	—	—	30	—

Плотность, водопоглощение и пористость образцов являются критериальными свойствами, определяющими степень спекания. На их величину влияет вид отошающей добавки и ее количество, а также температуры обжига.



Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения образцов на основе глины месторождения "Городное" от вида и количества отощителя при температуре обжига 1150 °С

Установлено, гранитные отсевы снижают данный показатель, шамот алюмосиликатный, наоборот, способствует увеличению водопоглощения, а дегидратированная глина фактически не оказывает никакого влияния. Это можно объяснить различным содержанием щелочных и щелочноземельных

оксидов в отошающем материале и способностью последнего к образованию легкоплавких эвтектик с компонентами керамической массы.

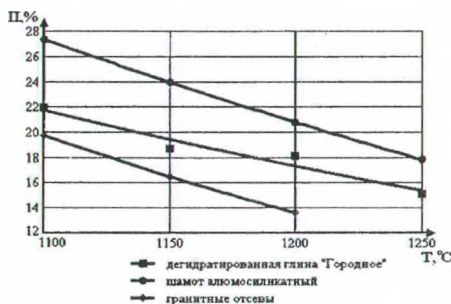


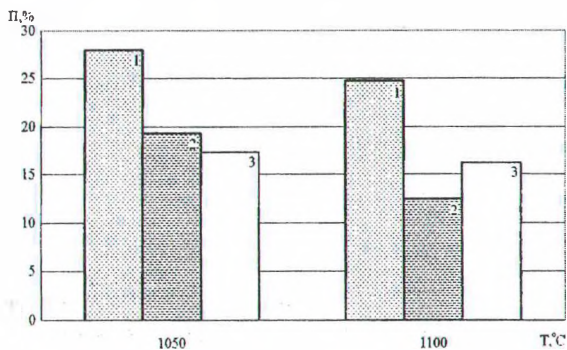
Рисунок 2 – Зависимость открытой пористости образцов на основе глины месторождения "Городное" от температуры обжига при 20%-ом содержании отошителя

Установлено, что с повышением температуры обжига показатели водопоглощения и открытой пористости снижаются (рис. 2), а плотности увеличиваются. Это свидетельствует о более полном протекании процесса спекания за счет увеличения количества жидкой фазы и снижения ее вязкости, заполнения ею пор, что обуславливает также повышение плотности структуры.

Необходимо отметить благоприятное влияние на процесс спекания и свойства образцов использования комплекса глин (тугоплавкой и легкоплавкой). Это вполне объяснимо, так как в глине месторождения «Лукомль» содержится больше щелочных и щелочноземельных оксидов, интенсифицирующих жидкофазное спекание, и, как видно на рис. 3 минимальные значения открытой пористости достигаются при температуре спекания 1100°C. Для сравнения такие показатели пористости для образцов на одной глине «Городное» могут быть получены только при температуре обжига 1250°C. Однако применение легкоплавкой глины снижает температуру огнеупорности материала, поэтому это следует учитывать при определении условий эксплуатации.

Механическая прочность является одной из важнейших характеристик термостойкого кирпича, так как от нее зависит критерий термического сопротивления R. Значения предела прочности при сжатии образцов, обожженных при температуре 1150°C, лежат в пределах от 15,5 до 33,5 МПа. Прочность образца состава "МЗСМ" составила 17,16 МПа, что ниже прочности большинства опытных образцов. Очевидно, что в данном случае величина предела прочности находится в прямой зависимости от содержания глинистой составляющей. Это связано с тем, что с повышением содержания глины в образцах при обжиге образуется большее количество жидкой фазы, способствующей спеканию и соз-

более плотной, менее дефектной структуры. Следует отметить, что некоторое снижение прочности при введении отошителя не всегда означает снижение термостойкости, так как микротрещиноватая структура может способствовать релаксации термических напряжений.



1 – шамот алюмосиликатный; 2 – дегидратированная глина месторождения "Лукомль";
3 – дегидратированная глина месторождения "Городное"

Рисунок 3 – Зависимость открытой пористости образцов на основе комплекса глин от температуры обжига и вида отошителя

Для материалов, работающих в условиях постоянного термоциклирования, большое значение имеет термическое расширение: чем ниже ТКЛР, тем выше термостойкость и срок службы изделий. Значения ТКЛР опытных образцов находятся в пределах $(6,5-7,8) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ и мало зависят от изменения количества дегидратированной глины и гранитных отсеков. Более значительные изменения характерны в случае использования алюмосиликатного шамота, с которым в состав массы вводится менее расширяющаяся кристаллическая фаза муллита.

Известно, что при резком нагревании или охлаждении изделий в них возникают опасные механические напряжения, связанные с разностью температур на поверхности и внутри изделия. Величина этих напряжений тем ниже, чем выше скорость изменения температуры тела, то есть температуропроводность. В материалах с относительно невысокой пористостью определяющее значение на величину температуропроводности, а значит и на термическую стойкость оказывает теплопроводность. Установлено, что величина коэффициента теплопроводности находится в непосредственной зависимости от пористости и плотности образцов и составляет 0,43-0,93 Вт/(м·К). Для образца состава "МЗСМ" коэффициент теплопроводности составил 0,690 Вт/(м·К).

В настоящее время опытные образцы проходят испытания на термоциклирование, в процессе которого изучаются изменения свойств и структуры материалов.

Для изучения фазового состава, структуры материалов, а также методов формования изделий предварительно выбраны два оптимальных состава (№5 и №11), свойства которых в сравнении с заводским составом кирпича представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Показатели свойств образцов оптимальных составов и мертелей кирпича МЗСМ

Показатели	Заводской состав	Состав №5	Состав №11
Температура обжига, °С	1050	1200	1100
Предел прочности при сжатии, МПа	17,1	26,8	33
ТКЛР·10 ⁶ , К ⁻¹ (20–420 °С)	7,4	6,88	6,3
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,69	0,74	0,89
Водопоглощение, %	15	10,2	12,7
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1951	2040	1936
Открытая пористость, %	27	20,8	24,8

Как было ранее сказано, срок службы печи, а также ее безопасность зависят не только от термостойкости кирпича, но и от качества кладочного раствора мертеля. Поэтому параллельно проводились исследования по разработке составов мертелей. На основе литературных данных по огнеупорным мертелям и установленным требованиям к мертелям [11-14], обеспечивающих повышенную термостойкость кладке бытовых печей, были подобраны исходные компоненты и спрогнозированы шихтовые составы мертелей для предварительного исследования (табл. 3).

Выбор глины был детерминирован применением их для керамического кирпича. Они являются основными компонентами, придающими кладочным растворам пластичность, механическую прочность, близкое к кирпичам значение ТКЛР и др. свойства.

В качестве отошающих материалов использованы также алюмосиликатный шамот из боя шамотных огнеупоров и традиционно песок (для сравнения). Впервые в качестве отошителя предложено использовать тонкомолотый бой обожженного керамического кирпича из вышеуказанных глины (отсев термоста). Модифицирующими добавками служили содовый плав, портландцемент, гидратированные силикатные порошки, силикат натрия девятиводный, водоудерживающая добавка (эфирная композиция поликарбонатовых кислот – продукт переработки отходов ОАО «Химволокно» г. Могилев).

Как и для разрабатываемого термостойкого керамического кирпича, основными показателями кладочных швов из мертелей являются такие их свойства как прочность и пористость. Показатели этих свойств существенно изменяются от состава мертелей, природы глины и температуры термообработки. Предел прочности при сжатии в интервале температур обжига 200–400°С, как предварительно установлено, достигает 5-9 МПа, 600–800°С 16-30 МПа, 800–1000°С 8-32 МПа, открытая пористость – 14,6-22,0 %.

Таблица 3 – Составы исследуемых мертелей

Компонент и его содержание, %

Глина «Городное»	Песок	Отсев тонкоиспеченного	Шамот алумосиликатный	Содовый плав	Портландцемент	Водоудерживающая добавка	Гидрат силикатный порошок	Силикатный раствор
60-80	20-40	—	—	—	—	—	—	—
60-79,8	20-39,9	—	—	0,1-0,2	—	—	—	—
51-68	19,4-40,9	—	—	1-2	7,1-8	—	—	—
60-80	—	20-40	—	—	—	—	—	—
59,95-70	—	19,96-39,97	—	0,08-0,18	—	—	—	—
52-70	—	20-41	—	—	7-10	—	—	—
59,83-79,38	—	19,84-39,89	—	0,08-0,18	—	0,2-0,6	—	—
59,83-79,38	—	—	19,84-39,89	0,08-0,18	—	0,2-0,6	—	—
59,9-79,8	—	—	19,9-40	0,1-0,3	—	—	—	—
59,9-79,2	—	19,8-39,9	—	—	—	—	0,2-1	—
59,9-79,2	—	19,8-39,9	—	—	—	—	—	0,2-1
60-80	—	20-40	—	—	—	—	—	—
59,71-79,54	—	19,88-39,81	—	0,08-0,18	—	0,4	—	—
59,57-78,79	—	19,68-39,7	—	0,13	—	0,4	—	0,2-1,0
60-80	—	20-40	—	—	—	—	—	—
60-80	—	40-20	—	—	—	—	—	—
59,95-79,86	—	19,96-39,97	—	0,08-0,18	—	—	—	—
59,7-79,7	—	19,9-39,9	—	—	—	0,4	—	—

Поскольку термическая стойкость керамических изделий оценивается показателем ТКЛР, то проведена общая оценка его для ряда составов, близких к составам масс разрабатываемого печного кирпича. Этот показатель для них, в зависимости от температуры термообработки, находится в пределах $(3,1-6,2) \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$, что приближается к выше приведенным значениям ТКЛР для керамического кирпича.

В результате проведенной работы установлена возможность получения термостойких кладочных материалов (кирпича и мертеля), обладающих сравнительно низкими значениями термического расширения, при достаточно высоких показателях теплопроводности, механической прочности и плотности,

что предопределяет возможность использования их для строительства бытовых печей с повышенным сроком эксплуатации.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Соснин, Ю.П., Бухаркин, Е.Н. Бытовые печи, камины и подопалочные тели. – М.: Стройиздат, 1985. – 368 с.
2. Стрелов, К.К. Структура и свойства огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.
3. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
4. Балкевич, В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 238 с.
5. Писаренко, Г.С. Термостойкость материалов и конструкционные элементы. – Киев: Навукова думка, 1965. – 336 с.
6. Получение высокотемпературной керамики из керамических материалов на основе регулирования их структуры / Е.М. Дятлова, Г.Я. Миненкова, Т.В. Колотавская, Е.С. Какошко // Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов: Материалы международной научно-технической конференции, г. Могилев, 20-21 октября 2001 г. – Могилев, 2001. – С. 286-288.
7. Влияние процессов термоциклирования на структуру и свойства термостойкой керамики / Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова, В.Н. Самуилов, Т.М. Юркевич // Фарфоровая, фаянсовая и художественная керамика: Тезисы докладов II съезда керамического общества СССР. – М., 1991. – С. 68-69.
8. Особенности синтеза керамики с малым ТКЛР / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Е.С. Какошко, В.М. Кононович // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 10-13.
9. Влияние длительного термоциклирования на структуру и свойства мезорасширяющейся керамики / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, В.А. Бирюков, Е.С. Какошко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 8. – С. 23-30.
10. Левицкий, И.А., Новиков, В.С. Термостойкие керамические материалы в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 4. – С. 3-7.
11. Форилов, А.И., Надеева, И.В., Шумячев, В.М. Высокотемпературные исследования мертелей // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – Т. 32. № 8. – с.37-41.
12. Шамотный мертель с пластифицирующими добавками / Л.А. Бабкина, М.И. Прокопенко, Н.А. Степанюк и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – Т.30. – № 2. – с.35-36.
13. Сенникова, С.Г., Васильева, К.Е., Карклит, А.К. Низкотемпературные мертели // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – Т.17. – № 11. – с.12-13.
14. Гобириш, С.Г. К вопросу о термостойкости неформованных огнеупорных материалов // Новые огнеупоры. – 2003. – Т. 5. – № 11. – с. 65-68.