

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**Г. К. Воронов**

**ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ОДЕРЖАННЯ**  
**ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для студентів для студентів 1 курсу денної форми навчання  
другого (магістерського) рівня вищої освіти  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2020**

УДК 666.3:666.1(072)

**Воронов Г. К.** Теорія та практика одержання хімічних речовин і матеріалів : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Г. К. Воронов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 120 с.

Автор

канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов

Рецензент

**О. В. Саввова**, доктор технічних наук, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 1 від 28.08.2019.*

Конспект лекцій складено з метою допомоги студентам хімічних спеціальностей вузів при підготовці до занять, заліків та іспитів з курсу «Теорія та практика одержання хімічних речовин та матеріалів».

© Г. К. Воронов, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Класифікація та загальна характеристика керамічних архітектурно-будівельних матеріалів.....	6
1.1 Історія та розвиток архітектурно-будівельної кераміки.....	6
1.2 Загальна класифікація та характеристика керамічних матеріалів.....	10
2 Основна сировина для одержання керамічних матеріалів.....	16
2.1 Глинисті матеріали: склад та характеристика.....	16
2.1.1 Утворення глин, їх класифікація.....	16
2.1.2 Мінералогічний, хімічний і гранулометричний склади глин.....	17
2.1.3 Класифікація глинистої сировини за хімічним складом.....	22
2.2 Кремнеземна сировина.....	26
2.3 Польовошпатова сировина та її замітники.....	28
2.4 Карбонатна сировина.....	30
2.5 Інші природні матеріали.....	32
2.6 Штучні сировинні компоненти.....	34
2.7 Технологічні зв'язки.....	35
2.7.1 Основні типи водорозчинних органічних зв'язок.....	37
2.7.2 Основні типи твердих органічних зв'язок.....	38
2.7.3 Інші технологічні речовини.....	39
2.8 Техногенна сировина.....	40
3 Загальна послідовність технологічних процесів керамічного виробництва.....	41
3.1 Зерновий склад сировинних компонентів.....	44

3.2	Процеси подрібнення матеріалів.....	50
3.3	Підготовка керамічних мас.....	54
3.4	Процеси формування керамічних напівфабрикатів.....	59
3.5	Пресування порошкоподібних мас.....	62
3.6.	Пластичне формування.....	67
3.7	Лиття керамічних напівфабрикатів з рідких мас.....	73
3.8	Сушіння керамічних напівфабрикатів.....	77
3.9	Випал керамічних матеріалів.....	81
3.10	Додаткові процеси обробки керамічних виробів.....	89
4.	Виробництво вогнетривів.....	95
4.1	Класифікація вогнетривких матеріалів.....	95
4.2	Технічні вимоги до вогнетривів.....	97
4.3	Виробництво і основні види формованих вогнетривких матеріалів.....	101
4.4	Теплоізоляційні матеріали.....	111
	Список рекомендованої літератури.....	119

## ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Теорія та практика одержання хімічних речовин та матеріалів» розроблений для студентів, які навчаються за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія).

Метою курсу є підготовка фахівців в області технології архітектурно-будівельних матеріалів на основі кераміки та скла, що володіють знаннями найважливіших характеристик керамічних матеріалів та стекол, які знаються на їх властивості, методикою розробки складів, особливості технології виробництва основних виробів.

Конспект лекцій має за мету допомогти студенту у вивченні дисципліни, показати значення і особливості керамічних матеріалів; познайомити з основними видами сировинних матеріалів; вивчити основні властивості виробів з кераміки і методами їх визначення; дати знання технологічних процесів виробництва архітектурно-будівельних матеріалів, виробів та конструкцій з кераміки та скла.

# 1 КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМІЧНИХ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

## 1.1 Історія та розвиток архітектурно-будівельної кераміки

Кераміка – збірна назва широкої групи штучних кам'яних матеріалів, одержуваних формуванням з глини з мінеральними і органічними добавками з наступним сушінням і випалюванням. Слово «кераміка» міцно і давно увійшло в нашу мову, проте слід зазначити, що воно іноземного походження. Походження самого слова «кераміка» має кілька версій. Згідно з однією з них, слово «кераміка» бере свій початок з Греції. Грецьке слово «keramos» означає мистецтво виготовлення виробів з глини, або глиняний посуд. У зв'язку з цим під технологією кераміки тривалий час розуміли науку про методи виробництва з глинистого сировини виробів із заданими властивостями. Але за останні роки це поняття набуло більш широкого тлумачення, так як стали широко застосовувати та іншу мінеральну (неглиниста) сировину. І поняття технології кераміки отримало поняття, як науки про методи виробництва виробів з мінеральної сировини шляхом їх формування, сушки і надання їм каменеподібних властивостей за допомогою спікання при високих температурах. Більш того, методи керамічної технології отримали застосування для виготовлення деяких деталей з металевих порошків, в зв'язку з чим порошкову металургію називають часто металокерамікою.

Керамічні вироби з давніх-давен отримували випалюванням глини або їх сумішей з певними мінеральними добавками. Археологічні розкопки показують, що керамічні вироби виготовляються людиною з епохи неоліту. Оскільки глини вельми поширені в природі, гончарне ремесло широко і часто незалежно розвивалося в різних частинах світу, відносно легко переймалося і розповсюджувалося. цьому сприяли також висока міцність, довговічність і декоративність кераміки.

Ранні глинобитні споруди відносяться до VIII тисячоліття до н. е. Вони виготовлялися з сирієї глини і волокон очерету – це прообраз сучасних композиційних матеріалів – саману і цеглини-сирцю. Обпалена цегла з'явився в IV столітті до н.е. Найперші споруди з цегли виявлені в Стародавньому Єгипті й Ассирії. Керамічне мистецтво цих країн було тісно пов'язане з художнім оформленням будівель. Зокрема, єгиптяни володіли секретом виготовлення кольорових глазурованих виробів, ассирійці – кольорового глазурованого цегли і кахлів з рельєфною поверхнею. Облицювальна кераміка єгиптян збереглася і понині. Всьому світу відомі глазуровані інкрустації в формі дисків або

прямокутних плиток; а також кахлі, частина яких нині зберігається в Лондонському і Берлінському національних музеях. Для прикраси палаців і релігійних будівель єгиптяни застосовували кольоровий глазурований цегла і облицювальні плитки, з яких становили монументальні панно. Основними сюжетами були військові і побутові сцени.

Єгипетська культура підготувала ґрунт для розвитку цегельного виробництва; його розквіт почався не на Нілі, а в долині річок Тигру і Євфрату – в Месопотамії. Зодчі Месопотамії відійшли від прямолінійності, характерною для єгипетської архітектури, чому сприяло широке будівництво з цегли, який дозволяв урізноманітнити форму зводяться споруд. Стародавня Вавилон, особливо її південна частина, була позбавлена і дерева і каменю. Тим цінніше для вавилонян виявилася глина, тому цегла став переважним матеріалом в архітектурі Месопотамії. Розкопки в Вавилоні підтверджують існування масивних фортечних стін з цегли. На зведення знаменитої Вавилонської вежі пішло не менше 40 млн шт. цегли. У Стародавній Месопотамії широко використовувалися глазурована цегла та облицювальна кераміка, причому прийоми прикраси будівель глазурованими матеріалами надали згодом великий вплив на мистецтво народів Сходу. Зокрема, вавилонський стиль фризового рельєфу був перенесений в Персію.

З Єгипту і країн Азії виробництво глазурованих виробів поступово перекочувало в Грецію, а потім на територію сучасної Італії. Архітектурні споруди Давньої Греції зводили в основному із вапняку або мармуру. Проте грецькі зодчі високо цінували глину і широко її використовували для своїх будівель. Однак глиняні споруди, що відносяться до еллінському періоду, до нас не дійшли. За свідченням античних авторів, це були споруди з необпаленої цегли, який застосовувався навіть в культових будівлях (храм Гери в Олімпії). Обпалена ж цегла («плінфос») почав застосовуватися значно пізніше: не раніше IV ст. до н.е. Гончарне мистецтво у греків було настільки популярно, що інтер'єр грецького житлового будинку був немислимий без ваз і декоративної скульптури, головним чином теракотової. Недарма назва одного з передмість Афін «Керамік» відноситься до району, славився своїми гончарями. Це був період розквіту не тільки архітектури, а й художніх ремесел, особливо кераміки. Для розпису ваз з червоної глини грецькі майстри використовували вогнетривкий чорний лак, секрет виробництва якого нерозкритий до теперішнього часу.

Численні пам'ятники матеріальної культури свідчать про широке застосування кераміки в Стародавній Індії та Китаї. Там ще в II–I тисячоліттях до н.е. виготовлялася глазурована посуд і судини з високоякісної білої глини –

каоліну, який став згодом основним матеріалом для виробництва порцеляни. Фарфорове виробництво, що виникло в далекій давнині, досягло своєї досконалості в епоху Тан. На цей час припадає створення численних печей для випалу порцеляни, найзнаменитішою з яких була Сінчжоу в провінції Хебей, яка постачала білосніжний фарфор до імператорського двору. Саме слово «фарфор» має арабське походження і відповідає значенню «імператорський».

Центром середньовічного керамічного мистецтва стала Візантія. Там головним напрямом в архітектурі стали купольні будівлі з обпаленої цегли, створені на основі античних традицій.

Іншим важливим центром середньовічної культури був Середній Схід, де найвищого підйому архітектура і мистецтво досягли в XIV–XV ст. в епоху правління Тимура. За його указом в Самарканді були споруджені величні палаци, мечеті, мінарети. Кахлі, якими облицьовували споруди - це суцільна кольорова мозаїка, килим, що покриває стіни, двері, підлогу. І до сих пір багато монументальні будівлі Самарканда належать до чудових пам'яток середньовічної архітектури.

В епоху Відродження цегла завоював провідне місце серед будівельних матеріалів, витіснивши кам'яні блоки і бутовий камінь, а черепиця стала майже єдиним покрівельним покриттям.

У Німеччині з щільною спеченої глиняної маси виготовляли так званий кам'яний товар, в основному метлахські плитки і посуд, який під назвою рейнського вивозився до Франції, Голландії і Англії. У Голландії, в Дельфті, вироблялися синьо-біла кераміка.

На території Стародавньої Русі виробництво будівельної кераміки було широко розвинене вже в X ст. Так, при спорудженні Десятинної церкви, Софійського собору та Золотих воріт у Києві застосовувався обпалена цегла – «плінфа». Кольоровими керамічними плитками облицьовували стіни і підлоги в кам'яні споруди Києва і Чернігова, коли на Заході виготовляли лише двоколірні керамічні плитки без застосування кольорових глазурей. Київська кераміка в X–XII ст. експортувалася в інші країни.

З давніх-давен Росія славилася мистецтвом виготовлення самобутніх керамічних кахлів для облицювання камінів, печей, стін і барвистих панно. Відмітна особливість кахлів полягає в здатності витримувати швидко нагрівання і акумулювати тепло.

Стародавні зодчі створювали панно з кахлів на стінах княжих палаців, церков, соборів. Кахельні печі – обов'язкова деталь житла Київської Русі.



У багатьох російських містах Х–ХІІІ ст. було розвинене гончарне ремесло. У Москві будівництво цегляних будинків (церков, веж, фортець) почалося з 1367, але широке поширення воно отримало тільки з середини ХV ст., коли з цегли стали зводити житлові будинки.

В середині ХVІІІ ст. Д. І. Виноградов створив оригінальний російський фарфор, який суттєво відрізнявся за своїм складом від китайського і саксонського. Майже одночасно з Виноградовим, але незалежно від нього М. В. Ломоносов розробив понад 50 різних рецептів отримання порцеляни.

У ХІХ ст. випуск керамічних виробів розширювався і вдосконалювався. Були створені цегельні заводи в Москві, Петербурзі, Харківській і Київській губерніях.

Сьогодні керамічні матеріали і вироби використовують для зведення стін (цегла, керамічні камені) і покриттів будівель (черепиця), облицювання підлоги, стін, фасадів, кладки печей і димарів, влаштування каналізації і дренажу, для санітарно-гігієнічних та інших цілей. Посуд з порцеляни і фаянсу незважаючи на жорстку конкуренцію з дешевою пластиковим посудом досі залишається найбільш поширеним і широко вживаним. Виключне багатство архітектурно-художніх можливостей кераміки дозволяє використовувати її для виготовлення художніх виробів і архітектурного оздоблення будівель.

Розвиток науки і техніки, нових галузей промисловості, таких як авіаційна, космічна, ядерна енергетика, висувають, усе жорсткіші вимоги до застосовуваних матеріалів.

На сьогодні затребувані принципово нові високоміцні, корозійностійкі матеріали з широким діапазоном технічних характеристик, здатні працювати при високих температурах, в агресивних середовищах, в екстремальних умовах надвисоких тисків, сильних електричних полів, підвищеної радіації та інших навантажень.

Такі матеріали з унікальними властивостями отримані на основі технічної кераміки. Це саме молодий напрямок в керамічній технології. Перші вироби технічного призначення (керамічні електроізолятори) були виготовлені на початку 20 століття. Активний розвиток виробництво технічної кераміки отримало в 50–60 роках минулого століття і в даний час стрімко вдосконалюється і розширюється. Більше 80 % виробництва технічної кераміки припадає на частку двох країн – США і Японії, де щорічно виділяються великі кошти на проведення наукових досліджень в цьому напрямку і організацію випуску нових технічних матеріалів і виробів.

Важко назвати яку-небудь область техніки чи галузь промисловості, де б в даний час не застосовувалася технічна кераміка. Технічна кераміка

використовується для футерування високотемпературних установок, деякі її види мають вогнетривкість близько 4 000 °С.

Завдяки високим показникам міцності, твердості, зносостійкості вироби з технічної кераміки знаходять широке застосування в авіаційній, космічній, машинобудівній та інших галузях промисловості. Це лопаті турбін, сопла реактивних двигунів, антенні обтічники ракет і обшивки космічних кораблів, деталі двигунів внутрішнього згоряння, ріжучий інструмент і інші вироби. Хімічна стійкість технічної кераміки робить її незалежною для виробництва реакторів, каталізаторів, корозійностійких деталей.

Прозора технічна кераміка застосовується для високотемпературних оптичних лінз, лазерних пристроїв, електрооптичних поляризаторів.

Кераміка, як ніякий інший матеріал, володіє широким діапазоном електрофізичних характеристик, тому на основі технічних керамічних матеріалів виготовляються конденсатори, резистори, підкладки для інтегральних схем, хімічні і фізичні датчики, п'єзоелементи, магнітні пристрої та інші компоненти електронної техніки.

В ядерній енергетиці технічна кераміка знаходить застосування в якості радіаційного захисту, тепловідвідних елементів і навіть ядерного палива.

В останні роки кераміка активно впроваджується в медицину. Це фільтри для лікарських препаратів, інертні і біоактивні керамічні імпланти для внутрішніх протезів в ортопедичній і стоматологічній практиці

## 1.2 Загальна класифікація та характеристика керамічних матеріалів

Керамічні вироби класифікують за структурою, ступеня спечених, станом поверхні і призначенням.

**За структурою** спеченого керамічної маси розрізняють *грубу і тонку* кераміку. Вироби, що мають в зламі грубозернисту будову, відносяться до *грубої* кераміці. Вироби з тонкозернистою будовою становлять клас *тонкої* кераміки. Вони мають щільну монолітну структуру і рівномірно забарвлені.

**За ступенем спеченості** керамічні матеріали поділяються таким чином:

1. *Пористі* – мають водопоглинання понад 5 %.
2. *Щільні* (спеклися) – водопоглинання не більше 5 %, їх ще називають кам'яно-керамічними.

Пористі матеріали можуть вбирати від 5 до 20 % води по масі або 12–35 % за обсягом. При необхідності їх покривають глазур'ю або ангобами. Щільні не пропускають воду. Вони можуть бути неглазурованими і глазурованими. Щільні керамічні вироби видають при ударі чистий, довго не затухаючий звук; пористі – глухий, швидко згасаючий звук.

*За станом поверхні* керамічні матеріали бувають *глазурованими або ангобованими і неглазурованими*.

*За призначенням* всі керамічні матеріали і вироби ділять на такі види:

- *стінові* (цегла будівельна звичайний, цегла і камені пустотілі і пористі, крупні пустотілі блоки);
- *для зовнішнього облицювання* (цегла лицьова і камені облицювальні, фасадні плитки, теракотові плити, килимова мозаїка);
- *для внутрішнього облицювання* (глазуровані плитки, вбудовані деталі, плитки для підлоги);
- *покрівельні* (черепиця);
- *санітарно-технічні вироби* (умивальні столи, раковини, унітази, зливні бачки і т.д.);
- *дорожні* (клінкерна цегла);
- *вироби для підземних комунікацій* (труби каналізаційні та дренажні);
- *керамічні вироби спеціального призначення* (теплоізоляційні, кислототривкі, вогнетривкі).

Особливе місце в класифікації керамічних матеріалів і виробів займає архітектурно-художня кераміка. Вона призначена для обробки будівель, художнього оформлення інтер'єрів, переходів, тротуарів, виставкових павільйонів, парків і садів.

Основні традиційні види архітектурно-художньої кераміки: теракота, майоліка, фаянс, фарфор, керамічний камінь.

**Теракота** (італ. terra cotta – обпалена земля) становить неглазурований пористий керамічний матеріал з кольоровим відтінком. Для теракоти характерна гамма відтінків від блідо-рожевого, жовтувато-кремового і сірого до цегляно-червоного, іноді вишневого. Забарвлення залежить від кількості домішок заліза у вихідній масі. Теракота знаходить широке застосування у виробках будівельного, побутового і художнього призначення (стінові матеріали, архітектурні деталі, фігурні частини архітектурного оздоблення, фасадні плитки, кахлі, вази, садово-паркова скульптура).

**Майоліка** (колишня назва острова Майорка – Majolika, звідки ввозилася в Італію іспано-мавританські глазурована кераміка). XIV–XV ст. так називалася будь-яка глазурована кераміка, але в сучасному декоративно-художньому мистецтві майолікою називають фаянсові вироби з білим або кольоровим відтінком, розписані фарбами по свіжій, ще не обпаленій глазури. Майоліка – пористий матеріал з гладкою або рельєфною поверхнею, покритий глазур'ю. Застосовується для виготовлення побутових та художніх виробів (гличиків, ваз, статуеток), а також для архітектурно-художнього оформлення інтер'єрів.

**Фаянс** (італійське місто Фаєнца – один з центрів виробництва глазурованої кераміки) – твердий дрібнопористий матеріал білого кольору, відрізняється від порцеляни непрозорістю і великим водопоглиненням (від 5 до 12 %), через що його покривають глазур'ю. Фаянс не просвічує. Застосовується у виробництві облицювальної плитки і посуду, декоративних і санітарно-технічних виробів (поряд з порцеляною та напівпорцеляною). За своїми технічними, а також гігієнічними властивостями фаянс значно поступається фарфору, його вартість значно нижче останнього.

**Напівпорцеляна** – тонкокерамічний матеріал, який займає за складом і своїм основним властивостям середнє положення між порцеляною та фаянсом. Він характеризується високою щільністю та майже зовсім не просвічує. З напівпорцеляни виготовляють різний посуд і санітарно-технічні вироби.

**Фарфор (Порцеляна)** – білий щільний спечений, непроникний для рідин і газів (навіть в неглазурованому вигляді) керамічний матеріал з раковистим зломом. Фарфор просвічує в тонких шарах. Легкі удари дерев'яною паличкою об край фарфорового виробу викликають чисте і тривале звучання. Він характеризується високою механічною міцністю, термо- і хімічною стійкістю, відсутністю відкритої пористості. Його водопоглинення менше 0,5 %. Застосовується для виготовлення санітарно-технічних, побутової та художньої кераміки. Порцелянові вироби санітарно-технічного призначення також покривають глазур'ю для додання їм гладкості та підвищення санітарно-гігієнічних властивостей.

**Керамічний камінь (кам'яна маса)** – близький до фарфору щільний матеріал, відрізняється від останнього кольором (переважно сірий, коричневий) і непрозорістю. Цей матеріал має високу механічну міцність, стійкість до хімічних впливів і високу термостійкість. З кам'яної маси виготовляють вироби технічного призначення, зокрема хімічну апаратуру, кухонний посуд, декоративні вироби.

**Стінові вироби** – одні з найбільш древніх штучних будівельних матеріалів, їх вік – понад 5 тис. років. Вони широко застосовується для будівництва будівель і споруд різного призначення. До стінових матеріалів відносять цеглу та керамічні камені. З метою поліпшення теплоізоляційних властивостей, зниження маси, витрати сировини і палива цегла та камені випускаються з наскрізними або нескрізними порожнечами. В даний час порожнистість цегли досягає 41 %. Водопоглинення цегли і каменів складає 12–16 %. Для виробництва стінової кераміки в якості сировини використовуються переважно легко- і тугоплавкі глини, суглинки, а також глини з включенням карбонатів, вапняків і польвошпатових порід.

**Фасадна кераміка** – прекрасний облицювальний матеріал, має гарний зовнішній вигляд, довговічність, невисоку вартість. У будівництві найбільш поширена лицьова кераміка (цегла і камені), яка крім конструктивних виконує і декоративні функції. Фасадну кераміку випускають з природно пофарбованої лицьовою поверхнею або двошаровою. Лицьова поверхня може бути додатково покрита глазур'ю, ангобом.

**Вироби для підземних комунікацій.** Дренажні труби застосовують при меліоративних роботах для влаштування водовідвідних мереж, що знижують рівень ґрунтових вод в сільському господарстві, будівництві споруд та доріг. Для виробництва дренажних труб використовують в основному легкоплавкі глини, аналогічні використувані у виробництві цегли. Як опіснювача використовують пісок, зневоднені глину, шамот; вигорає добавками служать вугілля, паливні шлаки, тирса. Черепок труб пористий з водопоглиненням не більше 18 %. Каналізаційні труби призначені для транспортування стічних вод і рідких відходів виробництв в господарських і промислових каналізаційних мережах. Керамічний черепок труб щільний (водопоглинення не більше 9 %), хімічно стійкий і витримує внутрішнє гідравлічний тиск не менше 0,2 МПа. Основна сировина – тугоплавкі або вогнетривкі глини, як опіснювача використовують шамот, отриманий з тугоплавких глин.

**Керамічна плитка.** Керамічна плитка відноситься до тонкозернистих матеріалів. Залежно від призначення розділяється на плитки для настилу підлог, облицювання зовнішніх частин будівель і споруд, а також внутрішнього облицювання стін. Плитка для підлоги буває різної конфігурації і розмірів, її поверхня може бути гладкою, рифленою, орнаментованою, глазурування. Плитки розділяють за кольором – одноколірні і багатоколірні, мармуроподібні, килимово-візерункові. Фасадна плитка призначена для облицювання стін, цоколів, підземних переходів і т. п. Розрізняється за розміром, кольором, фактурою поверхні. Вона повинна мати водопоглинення не більше 5–8 % і бути морозостійкою. Керамічна плитка для підлоги типу грес (керамічний граніт) відрізняється дуже високою міцністю при вигині (більше 50 МПа), та морозостійкістю більше 100 циклів. Плитка для внутрішнього облицювання стін використовується в житлових приміщеннях, торгових підприємствах, басейнах, лазнях, виробничих цехах, лабораторіях, лікарнях та ін. Вона надзвичайно різноманітна за розмірами, формами, декору і відповідає вимогам сучасного дизайну приміщень.

**Господарсько-побутова кераміка** – це вироби, отримані з тонкозернистих мас. Її легко відрізнити за характером зламу (черепка). Тонку кераміку, в свою чергу, ділять на пористу і щільну. До тонкої пористої кераміки відносять фаянс, напівпорцеляна, білу і кольорову майоліки, а до тонкої щільною кераміці – фарфор.

**Вогнетриви** – це формовані вироби і неформовані матеріали, що застосовуються для будівництва і футерування печей, топків та інших теплотехнічних установок, що працюють в умовах високих температур.

На відміну від інших керамічних матеріалів до вогнетривів пред'являється комплекс вимог, що забезпечують їх надійну тривалу роботу в складних умовах служби. Крім вогнетривкості, яка повинна бути вище 1 580 °С, вони повинні мати хімічну і термічну стійкість, шлакостійкість, високу температуру початку деформації під навантаженням, певну величину теплопровідності.

В принципі не існує вогнетривів, що поєднують в рівній мірі всі фізико-технічні властивості, необхідні для стійкої служби в будь-яких умовах. Тому виробляються численні різновиди вогнетривів. Для правильного вибору і ефективного використання вогнетривів в різних областях необхідно мати чітке уявлення, з одного боку, про їх найважливіші властивості, а з іншого – про умови служби вогнетривів.

Всі відомі вогнетриви розподіляють за хіміко-мінералогічним складом. Ця класифікація є основною, інші класифікаційні ознаки є додатковими і характеризують окремі властивості виробів.

**Технічна кераміка** – наймолодший клас кераміки. Вона розвивається дуже швидко, а широко її застосовувати стали 30–40 років тому. По-перше, це високотемпературна кераміка, яка застосовується в техніці, де температура досягає 2 500–3 000 °С. Цей клас кераміки виготовляється з чистих оксидів, та безкисневих з'єднань (нітридів, карбідів, боридів). Вихідними компонентами для виробництва технічної кераміки є чисті хімічні речовини, зі стабілізованим фазовим та хімічним складом.

Технічна кераміка класифікується за хіміко-мінералогічним складом, який визначає її властивості. До цього класу належить кераміка з високовогнетривких оксидів – тиглі для плавки чистих металів і сплавів, футеровка високотемпературних печей, ізоляції термопар, конструктивні деталі газових турбін і ракетних двигунів. Оксидну кераміку виготовляють на основі оксидів  $Al_2O_3$  (корундова),  $ZrO_2$ ,  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $ThO_2$ .

Існує кераміка з різним діапазоном електрофізичних характеристик. З цього діапазону з керамікою не може зрівнятися жоден матеріал: серед кераміки можна знайти провідники, напівпровідники, ізолятори і діелектрики, сегнетоелектрики, п'єзоелектрики і навіть надпровідники. З кераміки виготовляються електричні конденсатори, п'єзоелементи (запальнички та ін.).

Мулітова, мулліто-корундова, кліноенстатітова, форстеритова, кордієритові, цельзіанова, цирконієва, літійова, волластонітова кераміка складають клас матеріалів на основі силікатів і алюмосилікатів, які застосовуються в електроніці, радіо- і електротехніці, вакуумній техніці.

Окремим класом є керамічні матеріали медичного призначення – біоінертна і біоактивна кераміка, яка застосовується для фільтрації крові та вакцин, як замітник суглобів в стоматології та ортопедії. Біоактивна кераміка має сумісність з кістковою тканиною і може зростатися з кісткою, завдяки чому знайшла незамінний застосування в щелепно-лицевої хірургії.

## 2 ОСНОВНА СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 2.1 Глинисті матеріали: склад та характеристика

Всі сировинні матеріали, які використовуються у виробництві керамічних виробів, поділяються на основні та допоміжні. Основні сировинні матеріали, в свою чергу, діляться на пластичні (глинисті) та непластичні. Глинистими матеріалами є каоліни, вогнетривкі, тугоплавкі і легкоплавкі глини, в тому числі і пластифікуючі добавки – бентоніти. Непластичні матеріали залежно від різновиду дії поділяють на спіснюючі – шамот, що отримується шляхом випалення глин і каолінів, бій обпалених виробів, кварцовий пісок та інші; флюсуєчі або плавні – польовий шпат або його замітники – пегматит, сієніт, тальк, доломіт, крейда тощо, а також вигоряєчі та пластифікуючі, сполучні, пороутворюєчі та іншого спеціального призначення.

#### 2.1.1 Утворення глин, їх класифікація

Глинами називають тонкодисперсні осадові гірські породи, що складаються в основному з гідроалюмосилікатних мінералів і здатні при замішуванні водою утворювати легко деформується пластичну масу, яка зберігає надану їй форму, а після висихання і випалу набуває каменеподібний стан. Крім гідроалюмосилікатів в глинах присутні різні домішки.

Утворення глинистих мінералів пов'язано з тривалими складними геологічними процесами. Вважають, що утворення гідроалюмосилікатів сприяли механічне вивітрювання гірських порід, біохімічне розкладання під впливом життєдіяльності «силікатних» бактерій і хімічний вплив гарячих розчинів фторидів, хлоридів, боридів, сірчистих та інших з'єднань.

На прикладі механічного вивітрювання польових шпатів – основний складової частини магматичних порід (гранітів, гнейсів, базальтів) – можна уявити освіту деяких глинистих мінералів, зокрема каолініту:



Поряд з глинистими мінералами і кремнеземом в продуктах розкладання можуть міститися поташ, магнезит, гематит, лимон та інші мінерали, а також домішки материнських порід.



Продукти вивітрювання магматичних порід поділяють на *первинні (елювіальні)*, що знаходяться на місці утворення, і *вторинні (осадові)*, перенесені на інші місця. Серед вторинних родовищ розрізняють три види залежно від умов переносу продуктів вивітрювання. Дощові і талі води, змиваючи породи, утворили *делювіальні родовища глин*, які розташовуються поблизу місцезнаходження материнської породи. Для них характерні шаруваті нашарування, неоднорідний склад і наявність численних домішок.

При перенесенні порід вітрами по окраїнах пустель утворилися *родовища лесовидних глин*, що володіють пористою будовою і значною дисперсністю (пилуватих). Унаслідок руху і танення льодовиків виникли *льодовикові родовища глин*, які характеризуються лінзоподібним заляганням і сильною засміченістю кам'янистими включеннями.

Це пояснює різний характер будови глинистих мінералів, присутність в глинах численних і різноманітних домішок, а також неоднорідність складу глин не тільки різних районів, а й в межах одного родовища.

### 2.1.2 Мінералогічний, хімічний і гранулометричний склади глин

Властивості глинистих матеріалів визначаються їх мінералогічним (речовим), гранулометричним і хімічним складом.

Склад глинистих матеріалів впливає на їх технологічні властивості – пластичність, зв'язність та в'язучу здатність, повітряну й вогневу усадку, вогнетривкість, температуру та інтервал спікання та інші – й значною мірою визначає області можливого використання сировини (тонка або груба кераміка та ін.).

Мінералогічний склад характеризується наявністю в глинистій сировині глиноутворюючих мінералів. Залежно від мінералогічного складу глин їх ділять на *мономінеральні* та *полімінеральні*. Крім істинно глинистих мінералів в глинах утримуються домішкові мінерали у вигляді залишків материнської породи, продуктів розкладання, розчинних солей.

Серед глинистих мінералів найбільш поширені каолініт, галуазит, монтморилоніт, гідрослюд, хлорит. Мінерали глин мають переважно шаруваті (листова) будова. Відносно невелику групу представляють стрічкові глинисті мінерали. Залежно від переважання того чи іншого глинистого мінералу глини умовно поділяють на сім груп: **каолінітові, гідрослюдисті, монтморилонітові, гідрослюдисто-каолінітові, монтморилоніто-каолінітові, монтморилоніто-гідрослюдисті та полімінеральні**, що містять три й більше глинистих мінералів.

Відповідно до загальних уявлень про будову глинистих мінералів (рис. 2.1) основний структурний мотив – це дво-, три- або чотирьохшарові пакети, що складаються з тетраедричних й октаедричних шарів (листів).

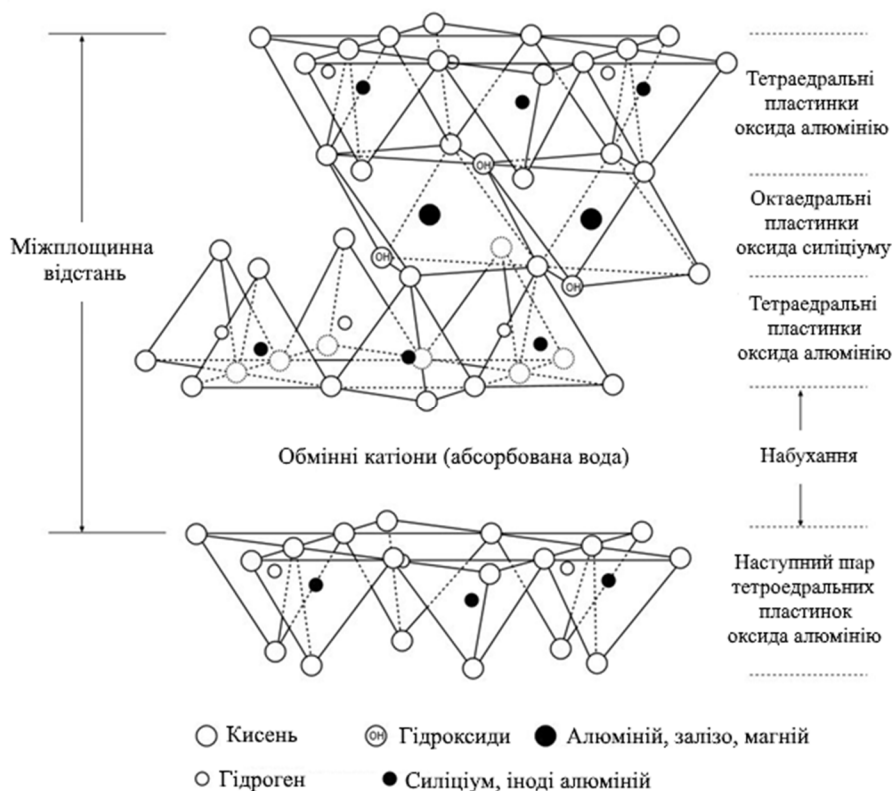


Рисунок 2.1 – Просторова будова глинистих мінералів

Тетраедричні та октаедричні шари можуть чергуватися в глинистих мінералах по різному, утворюючи кілька характерних груп. Звідси й головна класифікаційна ознака глинистих мінералів – певне поєднання шарів. За цією ознакою відповідно до уявлень Гріма розрізняють кілька структурних груп глинистих мінералів:

1. Двошарові – один тетраедричний і один октаедричний шар (рис. 2.2, а). Їх поділяють на групи каолініту (каолініт, дикіт, накрит) і галуазіта (галуазіт, енделліт).

2. Тришарові – два тетраедричних і між ними один октаедричний шар (рис. 2.2, б), що розподіляються на такі групи: монтморилоніту (монтморилоніт, бейделліт, нонтроніт, вермикуліт) – мінералів, що набухають, й ілліту – мінералів, що не набухають.

3. Чотирьохшарові – пакети типу 2 : 1 – чергуються з шарами бруситу або гіббситу (рис. 2.2, в) – група хлориту.

4. Шарувато-стрічкові (група сепіоліта, палигорскіту).

5. Аморфні мінерали (група аллофана).

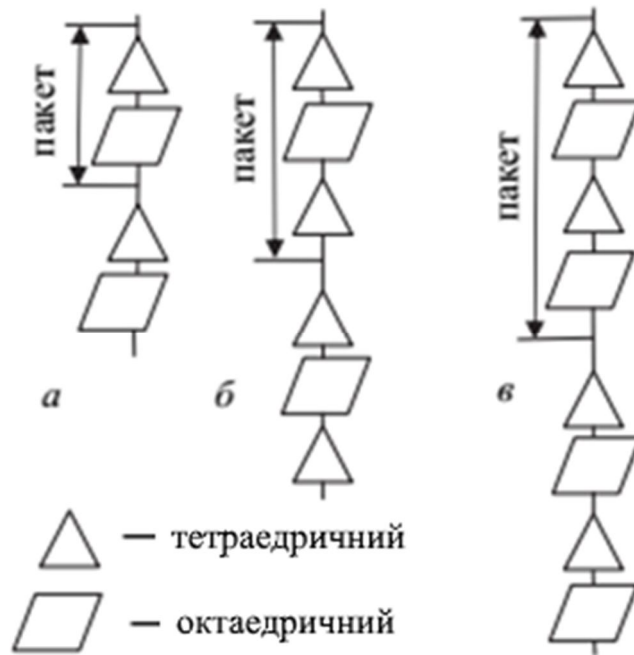


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення структур шаруватих силікатів з відповідною будовою:  
а – диформні; б – триформні; в – тетраформні

**Каолініт** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – один з найпоширеніших глинистих мінералів, неодмінна складова частина багатьох глин, а також їх особливої білої різновиди – каоліну, в якому з гідроалюмосилікатів він представлений практично як єдиний. Каолінітові глини в основному білі, м'які, пластичні, щільні, вогнетривкі, погано приєднують воду при зволоженні і легко віддають її при сушінні.

**Галуазит** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) – мінерал, близький по складу до каолініту. Глини, що містять галуазит, досить пластичні, легше розпускаються у воді, ніж каолінітові глини, але у виробництві вважаються незручними, тому що малозв'язані та чутливі до сушіння.

**Монтморилоніт** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – головна складова частина бентонітових глин. Монтморилонітові глини схильні до злипання, добре набухають у воді. Бентонітовим глинам монтморилоніт надає високі сорбційні властивості, пластичність і здатність до набухання при зволоженні.

**Іліт** (гідрослюда,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) Ілітові глини легкоплавкі (вогнетривкість 1100–1150 °С), середньопластичні, чутливі до сушіння; є основною сировиною у виробництві цегли, черепиці, а деякі – у виробництві керамзиту.

**Хлорити**  $[Mg_{6-x-y}Fe_{+2y}Al_x(Si_{4-x})O_{10}(OH)_8]$  – слюдоподібні мінерали, що складаються з чергуються слюдо- і бруситоподібних шарів. Глинисті хлорити тонкозернисті та погано окристалізовані. Зустрічаються вони завжди в суміші з іншими глинистими мінералами. За розміром частинок хлорити аналогічні іллітовим глинистим мінералам.

**Змішаношарові мінерали** утворюються внаслідок подібності пакетів різних глинистих мінералів, що дає можливість багаторазового їх перешарування.

**Домішки в глинах** можуть бути тонкодисперсними та у вигляді грубих включень, до яких відносять зерна крупніше 0,5 мм (для будівельної кераміки зерна більше 2 мм). В якості домішок в глинах присутні кварц, польові шпати, карбонати кальцію і магнію, залізисті мінерали, гіпс, розчинні солі – сульфати та хлориди, органічні речовини.

*Кварц* – найбільш поширена домішка більшості глин – входить в їх склад у кількості від декількох відсотків до 60 % і більше. Кварцові домішки зменшують пластичність і сполучну здатність глини, погіршуючи тим самим її формувальні властивості. Тонкозерниста кварцовий пил (шлюф) до того ж сильно підвищує чутливість глин до сушіння. Крупний кварцовий пісок покращує сушильні властивості глин, знижує їх усадку в сушці і тому у виробництві цегли, черепиці, каналізаційних і дренажних труб є бажаним компонентом. За кількістю вільного кварцу глиниста сировина ділять на три групи: з низьким (до 10 %), середнім (10–25 %) і високим (понад 25 %) вмістом.

*Польовошпатові мінерали* у вигляді залишків материнської породи містяться в глинах в порівняно невеликих кількостях, ведуть себе як опіснювачі при сушінні, сприяють спіканню глин, знижують температуру випалу і підвищують щільність і міцність виробів.

*Карбонати кальцію та магнію* часто містяться в глинах, особливо в низькоякісних, їх кількість може досягати 25–30 %. Тонкодисперсні домішки карбонатів, розкладаючись при випалюванні до оксидів, підвищують пористість виробів (для цегли, дренажних це не шкідливо, а для облицювальних плиток навіть бажано) і дещо знижують їх міцність. Великі включення карбонатів особливо шкідливі, так як, не встигнувши прореагувати при випалюванні з глинистими і іншими мінералами, залишаються після випалу у вигляді оксидів, які поглинають воду з атмосфери, утворюють гідроксиди та, збільшуючись в обсязі, можуть зруйнувати виріб (порок, який отримав назву «дутик»). Зазвичай карбонати знижують вогнетривкість і температурний інтервал спечених глин.

*З'єднання заліза* зустрічаються в глинах у вигляді піриту та марказиту ( $FeS_2$ ), лімоніта  $[FeO(OH) \cdot nH_2O]$ , сидериту ( $FeCO_3$ ), гематиту ( $\alpha-Fe_2O_3$ ),

магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). У тонкодисперсному стані вони надають глині забарвлення від жовтої до слабкочервоної, після випалу в окислювальному середовищі – від кремової та слабкобузкової до густо-червоної, а в відновлювальному – до сине-зеленуватої та при великому вмісті заліза навіть чорної. Домішки з'єднань заліза знижують вогнетривкість глин. Наявність тонкодисперсних залізистих домішок в глинах сприятливо для виробів, яким необхідний товарний колір (будівельну цеглу), для щільноспечених виробів (каналізаційні труби, плитки для підлог), для керамзиту й аглопорита, при отриманні яких з'єднання заліза беруть участь в газоутворенні. Однак великий вміст залізистих домішок в глинах неприпустимо для вогнетривків і білих керамічних виробів (фарфор, фаянс, світла фасадна кераміка).

*Гіпс* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) часто міститься в легкоплавких глинах у вигляді окремих і великих скупчень. При випалюванні гіпс сплавляється з глиною в прозоре зелене скло у вигляді виплавок і є тому шкідливою домішкою.

*Розчинні солі* містяться і глинах у вигляді сульфатів, хлоридів, карбонатів Na, K, Ca в кількості від часток відсотка до 3 % і більше. Розчинні домішки, мігруючи при сушінні вироби на його поверхню, після випалу утворюють висоли та вицвіти – білуваті важко видаляються нерівномірні полоси й плями, які погіршують не тільки зовнішній вигляд виробу, але й зчеплення поверхні з будівельними розчинами. З'єднання Na та K є сильними плавнями, що знижують вогнетривкість і температуру спікання глин.

*Органічні речовини* присутні в більшості глин у вигляді гумусових сполук, глино-органічних комплексів, дрібних вуглистих частинок, торфу, обвугленої деревини і надають їм забарвлення від сірого до чорного кольору. При значних кількостях (для вугілля, наприклад, більше 2 %) органічних домішок виявляється досить для підтримки температури випалу виробів без спалювання палива. При випалюванні органічні речовини вигоряють, незначно підвищуючи пористість виробів, а при швидкому підйомі температури сприяють утворенню дефектів – чорної серцевини, прищів і наколів в глазурі, а також спучуванню. Створення всередині виробів відновлювальної середовища за рахунок обмеженого згоряння органічних домішок дає можливість в разі використання глин, що містять сполуки заліза, знизити температуру випалу.

З *інших домішок*, що зустрічаються в деяких глинах в досить великих кількостях, слід зазначити рутил ( $\text{TiO}_2$ ) і слюди. Зміст рутилу в глинах рідко перевищує 1 %. У присутності сполук заліза рутил при випалюванні утворює ільменіт ( $\text{FeTiO}_3$ ), який, в свою чергу, дає безперервні тверді розчини з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що надає виробам забарвлення від жовтої до коричневої. Слюди, зміст яких зазвичай невелика, зменшують зв'язність глин.

Вид і зміст глинистих мінералів і домішок визначають все властивості глин. Як правило, чим більше глинистого мінералу, тим вище пластичність, зв'язність глини, її усадка в сушці та часто при випалі, а також міцність випалених виробів.

### 2.1.3 Класифікація глинистої сировини за хімічним складом

**Класифікація глинистої сировини** за хімічним складом заснована на вмісті  $Al_2O_3$  і оксидів-барвників (табл. 2.1).

**Залежно від змісту  $Al_2O_3 + TiO_2$**  (на прожарену речовину) глини поділяють на п'ять груп: високоглиноземисті ( $Al_2O_3 + TiO_2$  більше 45 %), високоосновні (38–45 %), основні (28–38 %), напівкислі (14–28 %), кислі (менше 14%).

**За змістом оксидів-барвників** глини ділять на чотири групи: від дуже низького ( $Fe_2O_3 + TiO_2$  не більше 1%) до високого вмісту ( $Fe_2O_3$  понад 3 % і  $TiO_2$  понад 2 %).

Знаючи хімічний склад глин, можна дати їм приблизну оцінку. Високий вміст  $Al_2O_3$  свідчить про велику кількість глинистих мінералів, порівняльної чистоті сировини і підвищеної вогнетривкості. Теоретично можливе максимальний вміст  $Al_2O_3$  в каолініті становить 39,5 %. У природних каолінах і глинах глинозему завжди менше. Малий вміст  $Al_2O_3$  при великій кількості  $SiO_2$  може свідчити про записоченості сировини або про те, що глиноутворюючим мінералом є монтморилоніт, в чистих різновидах якого вміст  $Al_2O_3$  коливається від 11 до 25 %, а  $SiO_2$  – від 48 до 56 %.

Глини, що містять мало  $Al_2O_3$  і багато оксидів лужних і лужноземельних металів, легкоплавкі і можуть бути використані лише у виробництві будівельної кераміки. Високий вміст  $Al_2O_3$  при значній кількості оксидів лужних металів і невеликому – інших плавнів ( $CaO$ ,  $MgO$ ) обумовлює низьку температуру спікання, широкий інтервал спеченого стану і одночасно високу вогнетривкість глини. Така сировина особливо цінна, вона дозволяє виготовляти вироби різного призначення: фаянс, фарфор, хімічно-стійку кераміку, шамотні вогнетриви.

Хімічний склад глин в значній мірі визначає їх придатність для виробництва тих чи інших виробів. Зроблено спробу (діаграма А. І. Августініка) згрупувати глини за їх призначенням в залежності від співвідношення основних оксидів (рис. 2.2).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад деяких глин України

№ з/п	Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %							Вогнетривкість		
			В.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> O	
1	Часів – Ярська глина Донецької обл.		9,39	51,66	32,06	0,81	0,85	0,61	2,44	1,57	1 580 – 1 730	
2	Дружківська глина Донецької обл.		11,41	57,61	29,95	2,1	0,80	0,43	2,50	0,41	1 580 – 1 710	
3	Веселовська глина Донецької обл.		5,20	69,90	19,10	2,69	0,52	0,50	2,48	0,90	1 580 – 1 730	
4	Андріївська глина Донецької обл.	«Екстра»	11,00	60,00	34,00	1,50	0,50	0,60	2,10	0,55	1 710	
		«Прима»	10,00	60,00	30,00	2,55					1 710	
		«Гранітік»	8,50	65,00	28,00	2,50				0,50	1 690	
		«Керамік»	7,20	70,00	23,00	2,60		0,40	2,00	0,40	1 630	
		«Технік-1»	8,30	65,00	27,00	3,50		0,60			1 630	
		«Технік-2»	7,20	70,00	23,00	3,50		0,40			1 590	
5	Новорайська глина Донецької обл.	ДН-0	9,87	51,36	32,72	1,69	0,76	0,75	1,06	1,00	1 580 – 1 730	
		ДН-1	9,95	51,59	32,25	2,24	0,74	0,78	1,45			
		ДН-2	9,29	54,25	30,11	3,20	0,74	0,78	1,26			0,90
		ДНПК-1	7,41	60,25	24,59	4,02	0,75	0,75	2,02			0,40
6	Полозька глина Запорозької обл.	ПЛГ-1	12,96	49,30	34,46	2,23	0,15	0,19	0,33	0,30	1 610 – 1 730	
		ПЛГ-2	11,71	54,68	29,21	1,93	1,03	0,60	0,31	0,18		
		ПЛГ-3	10,90	57,00	27,94	2,08	1,08	0,38	0,28	0,21		
7	П'ятихатська глина Дніпропетровської обл.	ПГ-1	10,69	55,50	28,90	1,20	0,60	1,30	0,60	0,70	1 580 –	
		ПГ-2	12,22	56,20	28,40	1,00	0,90	1,00	0,40	0,30	1 750	

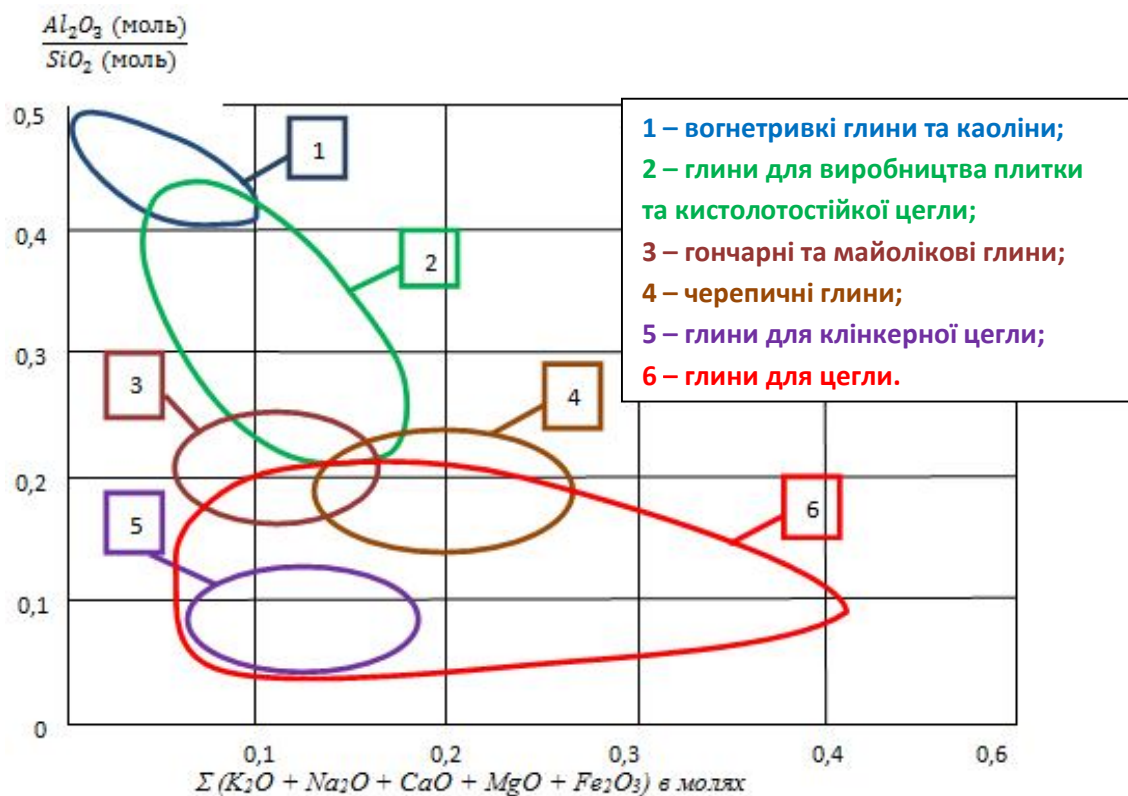


Рисунок 2.2 – Діаграма можливих областей використання різних глин А. І. Августініка

Діаграма дає орієнтовну оцінку можливих областей використання різних глин. Деякі відомості діаграми застаріли. Наприклад, у виробництві плиток для підлог у зв'язку з переходом на нову технологію значно розширена сировинна база (орієнтація на місцеві глини), і тому тугоплавкі порівняно чисті глини, як показано на діаграмі, використовують вкрай рідко.

**Гранулометричний склад глин** поряд з мінеральним і хімічним також є однією з найважливіших їх характеристик. За дисперсністю глинистої сировини орієнтовно оцінюють її водозатворність, пластичність, зв'язність, ступінь спікання, засміченість домішками і, як наслідок, можливу сферу застосування (див. табл. 2.2).

З огляду на, що частинки глинистих мінералів в основному мають розмір менше 1–2 мкм, і, порівнюючи різні глини за змістом цієї фракції, можна з великою часткою впевненості сказати, що чим більше частинок менше 1 мкм міститься в глинистій сировині, тим вона пластичніше, має велику водозатворність, зв'язність і краще спікається.

Умовність віднесення до глинистої фракції частинок визначеного розміру викликає значні незручності через відмінності цих розмірів. У виробництві порцеляни та фаянсу глини зазвичай оцінюють за змістом шести фракцій (мкм): 1 000–250, 250–50, 50–10, 10–5, 5–1 і менше 1, відносячи до глинистої речовини тільки останню фракцію.



Таблиця 2.2 – Усереднений гранулометричний склад деяких глин

Масова доля (%) різних фракцій, мкм					Вогнетрив- кість, %	Пластич- ність	Температура спікання (до рівня водопогли- нання 2%), °С
> 50	50–10	10–5	5–1	<1			
Каолін просяновський збагачений (фарфор, фаянс, вогнетриви)							
2,6	12,2	11,8	36,7	36,7	1 770 – 1 790	Мала	1 370
Глина латненська ЛТ-1 (вогнетриви)							
2,5	4,1	8,8	16,8	67,8	1 740	Середня	1 200
Глина Часів – Ярська ЧО (фарфор, фаянс, вогнетриви)							
0,1	0,3	9,0	12,0	78,6	1 710 – 1 750	Висока	1 100
Глина печорська (кислотостійкі вироби, фасадні та лицювальні плити, каналізаційні та дренажні труби)							
3,5	8,5	12,34	32,5	43,2	1 350 – 1 410	Помірна	1 050
Глина ліанозівська (керамзит)							
10,1	13,4	13,6	18,6	44,3	1 250 – 1 300	Помірна	Не спікається
Бентоніт огланлінський (для підвищення пластичності)							
–	0,30	7,2	10,4	82,1	1 300 – 1 410	Висока	1 100

Розміри глинистих частинок тісно пов'язані з мінералогічним складом. Наприклад, розміри частинок каолініту знаходяться в межах 0,001–0,003 мм і добре окристалізованої у вигляді гексагональних пластинок.

Каолін, як і каолінітові глини, як правило, мало пластичні, володіють зниженою зв'язністю і усадкою, поглинають малі кількості води. Мінерали ж монтмориллонитовій групи більш дисперсні, розміри їх часток багато менше 0,001 мм. На противагу каолініту вони здатні поглинати великі кількості води, дуже пластичні, інтенсивно набухають при зволоженні. Гідроліди займають проміжне положення між зазначеними мінералами.

За змістом тонкодисперсних частинок глинисті мінерали поділяють на такі групи (табл. 2.3).

У виробництві стінових та інших виробів грубої будівельної кераміки використовують тричленну класифікацію, вважаючи частки менше 5 мкм глинистої фракцією, від 5 до 50 мкм – пилоподібною і від 50 до 2 000 мкм – піщаною. Більші зерна (2 мм) відносять до включень. Зміст крупнозернистих включень характеризується їх кількістю, розміром і видом. За кількістю розрізняють глиниста сировина з низьким вмістом включень розміром більше 0,5 мм (не більше 1 %), з середнім (від 1 до 5 %) і високим (більше 5 %).

Таблиця 2.3 – Групи дисперсності глинистої сировини

Група глинистої сировини	Вміст часток розміром менш, %	
	< 0,01 мм	< 0,001 мм
Високодисперсна	> 85	> 60
Середньодисперсна	60 – 85	40 – 60
Низькодисперсна	30 – 60	15 – 40
Грубодисперсна	< 30	< 15

По виду включення бувають: кварцові, залізисті, карбонатні, гіпсові та органічні.

Таким чином, мінеральний, хімічний і гранулометричний склади, які визначають технологічні властивості глин, грають головну роль при їх виборі для конкретного виробництва.

## 2.2 Кремнеземна сировина

Основними різновидами природного кремнеземистого сировини для різних керамічних виробництв є кварцит, кварц жильний, кварцовий пісок, трепел, діатоміт, маршалліт. Кварцові відходи при відмулюванням каолінів і сіштоф (відходи при добуванні глинозему з каолінів та деяких глин) хоча і є кремнеземними, проте швидше відносяться до техногенних матеріалів, ніж до природних.

Кремнезем є найпоширенішою речовиною в природі. Він слугує своєрідним структуроутворюючим компонентом в силікатних розплавах і стеклах, що утворюються при випалюванні керамічних виробів. У пірохімічних реакціях з іншими оксидами кремнезем несе кислотний початок, утворюючи нові кристалічні фази. При використанні кремнеземистої сировини особливості виробництва пов'язують, насамперед, з поліморфними перетвореннями кремнезему.

**Кварцит** – щільна тверда метаморфічна гірська порода, що складається в основному зі зерен кварцу (95 – 100 %  $\text{SiO}_2$ ). Основні домішки в кварциті – мусковіт, хлорит, гематит, графіт і ін. По мікроструктурі кварцити ділять на цементні, що представляють конгломерат кварцових зерен різної форми і розміру з аморфним кремнеземистим речовиною в якості цементу, і кристалічні, що складаються з порівняно однорідних і великих зерен кварцу. Кварцит є основною сировиною у виробництві динасу.

**Кварц жильний** – магматична метасоматичні гірська порода, що залягає в жилах, потужність яких зазвичай невелика, нерідко з іншими мінералами. Жильний кварц є хорошим сировиною для глазурі, оптичних стекел і виробництва виробів з плавленого кварцу.

**Кварцовий пісок** – пухке сипуче утворення, що складається з дрібних уламків і зерен. За складом піски можуть бути мономінеральні (тільки кварц) або містити домішки інших мінералів – халцедону, кременя, глини, польового шпату, слюди та ін. Чисті кварцові піски є основною сировиною для отримання непрозорого кварцового скла, поливи і отощоючими матеріалами у виробництві порцеляни та фаянсу, при цьому вони не повинні містити більше 0,2 % оксиду

заліза. Менш чисті піски застосовують в якості добавок у виробництві цегли, черепиці, плиток для підлог, дренажних труб і ін.

**Трепел** – найтонші (0,005 – 0,020 мм) слабкозв’язаного зерна аморфного кремнезему (опалу) вулканічного походження; містить домішки глини, оксидів заліза. Використовують для виробництва теплоізоляційних виробів та компонентів сухих будівельних сумішей.

**Діатоміт** (кізельгур, гірська мука) – пухка пориста осадова гірська порода, утворена із залишків мікроскопічних панцирів діатомових водоростей і скелетів радіолярій, містить 75–90 % SiO<sub>2</sub>, до 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 7 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і до 7 % оксидів лужних металів. Це тонкодисперсний, легкоплавкий і не дуже міцний матеріал. Призначення той же, що й у трепела.

**Маршаліт** (борошністий або пилоподібний кварц) – тонкозерниста пухка або слабоуплотненна осадова порода, що складається в основному з кварцу, іноді з домішкою халцедону.

Запаси кремнеземистого сировини величезні. З родовищ вітчизняних кварцитів можна відзначити Овручське і Антонівське родовища. Високоякісні піски розташовуються в основному в Центральному районі Європейської частини Росії, на Україні. У Донецькій області розташоване велике Авдіївське родовище, у Харківській – Новоселівське, Глібовське, Староверівське. Численні і родовища трепелів – Жиздринське, Добужьське, Інзенське, Ірбітське, Камішловське та ін. З родовищ діатомітов виділяється велике родовище в Кісатібі (Грузія). Ці піски можуть бути використані у виробництві тонкої будівельної і побутової кераміки. В інших областях є піски озалізнені, грубозернисті, які можна використовувати у виробництві грубої будівельної кераміки і бетонів. Хімічний склад деяких кремнеземних матеріалів наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристика кварцевих пісків основних родовищ України

Назва сировини	Вміст компонентів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	В.п.п.
Пісок кварцовий Новоселівський	99,53	0,39	–	0,04	0,20	0,04	–	0,20
Пісок кварцовий Авдіївський	98,60	0,74	0,26	0,14	0,52	0,11	Сліди	0,37
Пісок кварцовий Ново-Михайлівський	98,65	0,46	–	–	0,07	0,05	–	0,77
Пісок кварцовий Глібівський	98,20	0,91	0,23	–	0,12	0,11	0,06	0,37
Пісок кварцовий Часів-Ярський	99,20	0,26	–	–	–	0,17	–	0,37
Пісок Рогачинського родовища	99,10	–	–	–	0,03	0,07	–	0,80
Пісок кварцовий Бабінецький	97,81	1,30	–	–	0,20	0,17	–	0,52

## 2.3 Польовошпатовая сировина та її замітники

Польові шпати, що використовуються у виробництві керамічних виробів, призначені для зниження температур спікання і підвищення ступеня спікання різних мас і розтікання глазури, тобто вони є ефективними плавнями. Земна кора більш ніж наполовину складається з польовошпатових порід, проте родовища для промислової розробки через присутність небажаних домішок дуже нечисленні і в значній мірі вичерпані.

**Польові шпати** – калієвий ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  – ортоклаз і мікроклин), натрієвий ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  – альбіт) і кальцієвий ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  – анортит) у вигляді чистих мінералів зустрічаються рідко. Крім калію і натрію, польові шпати іноді містять до 2–3 % рубідію і цезію (табл. 2.5). Домішки заліза, ізоморфно заміщають атоми алюмінію, майже завжди присутні в складі польового шпату. Плавляться польові шпати по-різному: альбіт і анортит – конгруентно (без розкладання), відповідно при 1 118 °С і 1 550 °С, ортоклаз – інконгруентно (з розкладанням), приблизно при 1 150 °С, з утворенням лейцита ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ), що має температуру плавлення 1 686 °С, і вузького кремнеземутримуючі скла. Калієвий польовий шпат внаслідок цього в розплавленому стані має більшу в'язкість, ніж натрієвий, що знижує деформованість виробів при випалюванні. Кальцієвий польовий шпат має високу температуру плавлення (1 550 °С), що обмежує його застосування в якості плавня в технології кераміки.

Польові шпати зазвичай залягають у вигляді твердих розчинів ортоклаза з альбітом й альбіта з анортитом. Для фарфорового виробництва найкращою сировиною є калієво-натрієві шпати з переважанням ортоклаза (відношення  $K_2O/Na_2O$  не менше 2), оскільки, окрім невисокої температури плавлення характеризуються широким інтервалом розм'якшення. Натрієво-кальцієві польові шпати – плагіоклази – малоприсадибні у виробництві через короткий інтервал і високу температуру плавлення. В таблиці 2.6 наведена характеристика основних родовищ польовошпатової сировини України. Оскільки запаси чистих польового шпату вельми обмежені, їх використовують переважно у виробництві порцеляни. На сьогодні, як плавень застосовують також пегматити – природні суміші польового шпату з кварцом. Найбільше значення для керамічного виробництва мають гранітні пегматити, що містять 60–70 % польового шпату, 25–30 % кварцу, домішки слюди і інших мінералів.

Окрім, польових шпатів і пегматитів, як плавні використовують і інші породи, у складі яких переважають алюмосилікати лужних металів: *нефелінові сиєніти, граніти, альбітофіри, перліти* та ін.

Таблиця 2.5 – Характеристика польовошпатової сировини України

№ з/п	Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %							Вільний кварц		
			В.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> O	
1	Пегматит	Єлисейський	0,41– 0,68	74,28– 79,87	13,08– 15,49	0,38–1,00	0,47– 2,22	0,14– 0,41	3,57– 4,53	4,30– 4,31	30,52	
2		«Гірський»	1,12	73,70– 74,73	13,90– 16,20	0,42–0,80	0,56– 0,62	0,18– 0,56	5,40– 6,82	1,41– 2,92	29,66– 35,40	
3		Полонський	0,35	70,4	15,8	0,30	0,26	0,27	10,5	2,20	16,00	
4		«Балка великого табору»	1,17	71,43– 75,70	14,47– 14,85	0,34–0,86	0,82– 0,83	0,12– 0,60	3,94– 7,14	2,59– 4,92	25,70– 29,57	
5		Волновахсько-Бердянський	0,42– 0,52	64,30– 68,40	19,91– 22,40	0,50–1,30	0,18– 0,76	0,55	7,60	13,30	8,70–9,87	
6		Маріупольський	0,12– 0,24	65,40– 67,60	18,10– 19,40	0,05–0,15	0,15– 0,33	–	7,40– 10,80	3,18– 5,82	3,35–4,22	
7		Новополтавський	0,77– 1,74	69,59– 70,72	15,49– 18,92	1,57–1,96	1,75– 1,94	0,43– 0,58	3,72– 4,16	3,50– 4,43	11,28– 28,67	
8		Грузливецький	0,64	71,96	16,88	0,40	0,36	–	5,58	4,17	21,71	
9		Лозуватський	кусковий	0,38	74,89	13,85	0,49	0,74	0,24	5,70	3,33	31,27
10			збагачений ПШМ	0,29	66,25	18,35	0,15	0,55	0,21	9,32	3,40	7,70
11			збагачений КПШМ	0,31	76,71	12,66	0,16	0,57	0,19	5,06	3,03	37,17
12		Тахтаєвський	збагачений	0,50– 1,00	71,34– 76,80	13,77– 15,46	0,25–0,37	0,07– 0,60	0,70– 1,72	2,82	4,67	27,87– 35,32
13			незбагачений	0,50	71,30	15,46	1,63	0,60	2,22	3,30	4,68	26,57
14	Польовий шпат флотаційний ПШФ		0,21	69,59	18,22	0,12	0,40	0,19	4,34	6,93	11,28	
15	Польовий шпат Токарівський		0,54– 0,84	75,10– 76,24	14,40– 14,60	0,23–0,53	0,46– 0,56	0,15	3,83– 6,07	2,88– 3,31	31,28– 36,71	
16	Петалітова руда Полохівська		Li <sub>2</sub> O 1,25	74,80	15,10	0,16	0,37	0,09	2,80	3,55	36,14	

Основні експлуатовані родовища нефелінових сієнітів, складаються з польового шпату (55–70 %), нефеліна ( $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ ) (близько 20 %) і кольорових мінералів. *Альбітофіри* – кварцево-полевошпатові породи, що плавляться в інтервалі 1 250 – 1 380 °С, можуть бути використані після збагачення у виробництві порцеляни. *Перліти* – дуже поширені породи у вигляді вулканічного скла, можуть бути використані як замітники польового шпату і як спучуються матеріал для теплоізоляційних і термостійких виробів.

## 2.4 Карбонатна сировина

У виробництві кераміки широко застосовують карбонатні породи – крейда, мармур, вапняк, доломіт, магнезит – як плавні в плиткових масах і в складі полив; крім того, доломіт – як основний компонент доломітових вогнетривів і як добавку в невеликих кількостях у виробництві санітарно-будівельних виробів, а магнезит – як головну частину периклазових й периклазо-шпінельних вогнетривів.

**Вапняки** – осадові гірські породи білого або світлосірого кольору, дуже тверді і щільні, складаються в основному з кальциту ( $CaCO_3$ ) і деяких домішок (доломіт, кварц, глинисті мінерали, оксиди та інші сполуки заліза і марганцю, гіпс, фосфати, органічні речовини). Вапняки з домішкою глини до 25 % називають глинистими вапняками, а до 50 % – мергелями. Більш м'яка і чиста різновид вапняку – природна крейда, що складається на 96–99 % з  $CaCO_3$ . Карбонатна частина крейди складається в основному із залишків мікроорганізмів, порошковатого кальциту (в середньому 30–40 %) та кристалічного кальциту. Більш тверда метаморфічна карбонатна порода кристалічної будови – це мармур.

**Доломіт** – осадова порода, що складається в основному з мінералу доломіту [ $CaMg(CO_3)_2$ ]. Доломіти зі значними домішками кальциту (понад 50 %) називають доломітизованими вапняками. У природі доломіт зустрічається у вигляді крупно- (> 0,25 мм), середньо- (0,1–0,25 мм) та дрібнокристалічних (<0,1 мм) агрегатів.

**Магнезит** – гірська порода, що складається майже виключно з кристалічного мінералу магнезиту ( $MgCO_3$ ) білого кольору з сіруватим або жовтуватим відтінком. Кристалічний магнезит – продукт зміни вапняків або доломітів. Відомі й так звані аморфні (точніше, дрібнокристалічні) магнезити – продукти руйнування гідросилікатів чи силікатів магнею.

При нагріванні карбонати розкладаються: дисоціація  $CaCO_3$  відбувається легко, і вже при 900 °С пружність пара досягає майже атмосферного тиску;

розкладання магнезиту починається близько 350 °С і активно протікає вище 640 °С; з доломіту при 735 °С необоротно утворюються MgO і твердий розчин  $MgCO_3 \cdot nCaCO_3$ , близько 900 °С – MgO і CaO. Оксиди кальцію і магнію сприяють спіканню глинистих мас, виступаючи як плавні завдяки утворенню легкоплавких евтектик з кремнеземом. При цьому MgO незначно знижує інтервал спеченого стану, а CaO – істотно, що може викликати деформацію виробів при випалюванні.

**Вітерит** ( $BaCO_3$ ) містить 77,7 % BaO і 22,3%  $CO_2$ . При нагріванні (811 °С) вітерит переходить в гексагональну форму, а потім (982 °С) в кубічну, яка плавиться при 1740 °С. Його застосовують для виробництва глазурі в якості часткового або повного замітника свинцевих з'єднань, для виготовлення емалевих фрит, цельзіанової кераміки, а також різних видів конденсаторної кераміки. У природі зустрічається рідко, зазвичай у вигляді суцільних кристалічних мас білого або сірого кольору, залягає в жилах іноді спільно зі свинцевим блиском і цинковою обманкою, з кальцитом утворює ізоморфну суміш – баритокальцит. Чистий карбонат барію отримують штучно хімічною переробкою сульфатів.

**Стронціаніт** ( $SrCO_3$ ) містить 70,2 % SrO і 29,8 %  $CO_2$ . При нагріванні (925 °С) гексагональний  $SrCO_3$  переходить в ромбічний, плавиться при 1497 °С; при атмосферному тиску дисоціює при 1 250 °С. Знаходить застосування у виробництві полив, для синтезу титанату стронцію, використовуваного при виготовленні технічної кераміки для радіоелектроніки (п'єзокераміка). У природі зустрічається рідко в жилах разом з кальцитом і баритом в осадових породах. Чистий карбонат стронцію отримують хімічною переробкою сульфату стронцію.

Характеристика деяких родовищ карбонатної сировини, яка добувається на території України наведені у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристика деяких родовищ карбонатної сировини України

Назва сировини		Вміст компонентів, мас. %					
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	В.п.п.
Крейда Кременецька		1,19	0,22	0,56	54,2	0,09	43,74
Доломіт	Ямський	2,00	1,00	20,00	30,00	0,50	46,50
	Никитівський	3,50	1,20	19,50	30,10	1,40	44,30
	Єленівський	0,77	0,30	17,60	34,40	0,54	46,39
	родовища «Коржова»	2,74	0,18	20,43	30,05	0,10	46,50
	Боснійського родовища	0,19	0,06	18,00	31,50	0,03	49,78
	Новотроїцький	1,7	0,40	19,00	32,00	1,60	45,30

## 2.5 Інші природні матеріали

**Тальк** ( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – природний мінерал, в якому частина іонів магнію може бути ізоморфно заміщена іонами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

У вигляді окремих кристалів тальк майже не зустрічається, зазвичай утворює прихованокристалічні листовидні щільні або лускаті агрегати. Щільну породу зі прихованокристалічною структурою та жирним блиском називають *стеатит*. При нагріванні тальк легко віддає конституційну воду при  $900 - 1\ 100\ ^\circ\text{C}$  і переходить в метасиликат магнію з виділенням надлишку кремнезему.

Тальк широко використовують в якості основного компонента при виготовленні форстеритової, стеатитової та кордієритової кераміки. Помірні добавки тальку в керамічні маси для облицювальних плиток, електроізоляційної порцеляни, технічного та побутового посуду, шамотних вогнеприпасів сприяють підвищенню термостійкості виробів завдяки утворенню кордієриту, що характеризується малою величиною температурного коефіцієнта лінійного розширення.

**Пірофіліт** ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) структурно подібний до тальку, але замість іонів магнію в структурі розміщені іони алюмінію. Утворення муліту при нагріванні пірофіліта відбувається в інтервалі  $1\ 000-1\ 100\ ^\circ\text{C}$ . Добавка пірофіліта в керамічні маси підвищує вогнетривкість і термостійкість виробів.

Великі мономінеральні скупчення пірофіліту зустрічаються рідко. Зазвичай в пірофілітових породах представлені і інші мінерали – каолінит, кварц, діаспор, алуніт, магнезит.

**Гідроксиди алюмінію** в природі зустрічаються в формі гідроаргіліта (гіббсита), беміта та діаспора, що розрізняються складом і щільністю. Природні породи, що містять гідроксиди алюмінію (боксит та ін.), зазвичай значно засмічені домішками (каолінит, кварц, кальцит, залізисті мінерали), що не дозволяє використовувати їх без збагачення. Практичне значення для виробництва вогнетривів представляють і діаспорові породи.

**Мінерали сіліманітової групи** – кіаніт (дістен), андалузит та силіманіт, що мають загальну молекулярну формулу –  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  (62,9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 37,1 %  $\text{SiO}_2$ ), при нагріванні до відповідних температур переходять в муліт і кремнезем у формі кристобаліта або скла. При цьому теоретичний вихід муліта становить 86 %. Мінерали сіліманітової групи розрізняються по кристалічній будовою і щільності. При випалюванні їх щільність знижується, що є наслідком збільшення обсягу виготовлених виробів. Основний породою, що містить зазначені мінерали разом з іншими домішками (мусковітом,



серицитом), є кварцит. Зміст мінералів сіліманітової групи в гірських породах зазвичай невеликий, тому вихідна сировина вимагає збагачення. Труднощі при збагаченні обмежують застосування такої сировини.

**Воластоніт**, або дощатий шпат ( $\text{CaSiO}_3$  або  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ). Існує в двох модифікаціях:  $\alpha$ -формі – псевдоволастоніт і  $\beta$ -формі – власне воластоніт. При  $125^\circ\text{C}$   $\beta$ -воластоніт необоротно переходить в  $\alpha$ -форму з незначною зміною обсягу. В природі зустрічаються обидві модифікації.

Головна технологічна цінність воластоніту полягає в його здатності зменшувати стан вологості розширення фаянсових мас після випалу. Крім того, добавка воластоніта в керамічні маси зменшує їх усадку при спіканні і збільшує міцність виробів. Завдяки голчастою формою кристали воластоніта сприяють кращому зволоженню і перемішуванню керамічної маси, підвищують міцність сирцю і сприяють швидшому видаленню води при сушінні. Воластоніт вводять до складу порцелянових мас для виробництва столового посуду, санітарно-технічних і художніх виробів, а також і глазури для поліпшення їх розливу, додання їм блиску і міцності. Особливо рекомендують вводити воластоніт в маси швидкісного випалу у виробництві облицювальних плиток і побутової посуду. Високі електрофізичні властивості воластоніта дозволяють використовувати його для виготовлення виробів технічної кераміки електро- та радіотехнічного призначення.

**Циркон** ( $\text{ZrSiO}_4$ ) зустрічається в природі у вигляді мінералу такої ж назви. Теоретичне зміст  $\text{ZrO}_2$  в цирконі 67,03 %, проте в природних мінералах його кількість рідко перевищує 60–62 %. Найбільш частою домішкою є  $\text{HfO}_2$  (до 4 %), майже завжди присутні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Циркон не залягає в земній корі у вигляді концентрованих скупчень, а зустрічається у вигляді окремо вкраплені кристалів в нефелін-сієнітах, гранітах, пегматитах, гнейсах, діоритах. Цирконовий руду обов'язково збагачують, отримуючи при цьому цирконовий концентрат. Випускають концентрат марки КЦЗ (ОСТ 48-82-74) з розміром частинок 0,10 – 0,15 мм складу (%):  $\text{ZrO}_2 > 65$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1$ ;  $\text{TiO}_2 < 0,4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,0$ ;  $\text{CaO} < 0,1$ ;  $\text{MgO} < 0,1$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,15$ ; вологість  $< 0,5$ .

Сприятливі властивості циркону – невеликий ТКЛР, низька теплопровідність, порівняно високий електроопір при підвищених температурах, достатня міцність – обумовлюють його застосування у виробництві технічної кераміки. Особливо широко його використовують в якості добавок в спеціальних видах порцеляни, обмазках, поливах. Дефіцит і висока вартість циркону стримують розширення областей його застосування.

**Літійова сировина** в природі представлено алюмосилікатами – евкритітом ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), сподуменом ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ), петалітом ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ ) та ін. Найбільш поширений сподумен. Літійові мінерали використовують як основний компонент у виробництві кераміки, яка має виключно високу термостійкість завдяки унікальній властивості – негативному ТКЛР в області температур 20 – 400 °С. Літійові мінерали та продукти їх хімічної переробки, наприклад  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , використовують також в якості добавок для зниження температури спікання фарфору і фаянсу, підвищення їх термостійкості, поліпшення розливу глазури.

## 2.6 Штучні сировинні компоненти

Природна сировина при відомих своїх перевагах (доступність, порівняльна дешевизна, істотні запаси) володіє серйозним недоліком – забрудненістю і неоднорідністю, що не дозволяє отримувати вироби з необхідними стабільними властивостями. Тому підвищення якості виробів повинно ґрунтуватися на використанні чистої сировини, в більшості випадків одержуваного штучно. Для цього можуть бути використані різні методи: розкладання з'єднань прокалюванням або плавленням, окислення або відновлення металів і металоїдів, синтез у твердій фазі, гідротермальний синтез, кристалізація зі скла, спільне осадження та ін. За хімічним складом штучне сировину, що використовується в технології кераміки, представлено простими оксидами, безкисневими сполуками (карбіди, нітриди, бориди, силіциди) або з'єднаннями складного складу (муліт, цельзіан, кордієрит, сподумен, титанати та ін.).

*Оксид алюмінію* –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що випускається промисловістю у вигляді технічного глинозему і електрокорунду, – основна сировина для виробництва корундовою і високоглиноземисті кераміки. Оксид алюмінію має три основні кристалічні модифікації. У природі зустрічається тільки  $\alpha$ -форма у вигляді мінералів корунду, рубіна, сапфіра. Технічний глинозем, який представляє суміш  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -модифікацій  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отримують переважно з бокситів методом електрометалургії. Залежно від чистоти і співвідношення модифікації  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ГОСТ регламентує 11 марок глинозему, п'ять з яких призначені для виробництва різних видів кераміки.

*Діоксид цирконію* (мінерал бадделеїт) –  $\text{ZrO}_2$  має температуру плавлення близько 2700 °С, характеризується низькою теплопровідністю, малою змочуваністю рідкими металами та стеклами, стійкістю в кислих середовищах, високою термічною міцністю. Діоксид цирконію має кристалічну ґратку,

яка відноситься до моноклінної сингонії, що переходила при нагріванні в інтервалі 1 000–1 200 °С в тетрагональну модифікацію, яка при охолодженні знову переходить в моноклінну зі зменшенням обсягу на 3–4 %. Це зазвичай викликає руйнування виробів на основі  $ZrO_2$ . Для виключення цього явища вводять стабілізуючі добавки –  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Se_2O$  та ін., які утворюють з  $ZrO_2$  стійкий твердий розчин заміщення кубічної модифікації. Діоксид цирконію отримують хімічною переробкою містять цирконій збагачених руд, головним чином циркону ( $ZrSiO_4$ ).

*Діоксид кремнію* –  $SiO_2$ , одержуваний штучно (кварцове скло, аморфний і синтетичний кремнезем), застосовують у виробництві кварцової кераміки. Кристалічний (природний) кремнезем для виробництва кварцової кераміки використовують надзвичайно рідко за технологічних труднощів.

*Оксид магнію* –  $MgO$ , одне з найбільш тугоплавких сполук, його температура плавлення близько 2 800 °С, характеризується високою хімічною стійкістю до основних середовищ, зокрема до впливу оксидів заліза та металургійних шлаків. Це зумовлює його широке використання у виробництві вогнетривів для металургійної та цементної промисловості, а також для виготовлення периклазової, форстеритової, клиноенстатитової кераміки.

*Безкисневі тугоплавкі сполуки.* В технології кераміки знаходять застосування різні карбіди, нітриди, бориди та силіциди. У природі цих з'єднань, як правило, не існує, їх отримують штучно.

## 2.7 Технологічні зв'язки

Більшість застосовуваних для виробництва технічної кераміки вихідних речовин є непластичними, наприклад оксиди, деякі силікати, шпінелі, титанати, цирконати, ферити і ін. Щоб сформувати з порошків непластичних матеріалів виріб, необхідно надати їм зв'язність, тобто ввести технологічну зв'язку. Така зв'язка може бути згодом видалитися – виконувати свою функцію тільки на стадії формування виробу, оскільки вигорає повністю при випалюванні і не залишає шкідливої для властивостей виробу зольності, тому переважна більшість технологічних зв'язок органічного складу.

Органічні речовини або їх розчини, які надають керамічним масам властивості формуємості та певну пластичність, часто називають пластифікаторами, а процес і результат їх впливу – пластифікації, що не зовсім точно. У ряді випадків технологічна зв'язка також може виконувати свою функцію на стадії формування, але залишати в виробі неорганічний залишок, який впливає при випалюванні на формування фазового складу виробу і,

відповідно, на його властивості. Таку зв'язку слід розглядати як частково видаляемому. До такого типу зв'язок слід віднести зволожену глину, розчини фосфатів, кремнійорганічні з'єднання, золи неорганічних сполук, деякі органічні й металоорганічні з'єднання та інші речовини. Різні типи зв'язок застосовують у виробництві виробів технічної кераміки і деяких вогнетривів. Однак найбільше поширення мають тимчасові технологічні зв'язки першого типу органічного складу, так як вони дозволяють зберегти вихідну чистоту продукції, що є в ряді випадків вирішальною обставиною. Крім прямої задачі, що полягає в зв'язуванні розрізаних часток формованих непластичних порошків в одноманітне за структурою тіло, органічні і неорганічні зв'язки що вводяться можуть виконувати й інші функції, наприклад, сприяти утриманню води, проявляти антистатичні та піногасячі властивості.

До тимчасових технологічних зв'язкам (яке б вони не мали призначення) пред'являється ряд вимог:

- зв'язки повинні вигоряти, не залишаючи в виробі залишку (золи) або залишаючи його в мінімальних (нешкідливих) кількостях;

- зв'язка повинна мати здатність змочувати мінерали керамічного порошку, утворюючи при цьому на поверхні частинок сорбційні пластично-в'язкі оболонки;

- зв'язка повинна мати мінімальну адгезію до поверхні металевих форм, не повинна бути токсичною (і продукти її розкладання) та забруднювати навколишнє повітряне середовище.

Тимчасова зв'язка при введенні її в зволожену пастоподібну керамічну масу обволікає кожен частинку твердої фази, утворюючи коагуляційну структуру, в якій зв'язок між твердими частинками утворюється за рахунок молекулярних й іонних сил. Прошарок між твердими частинками сприяє їх взаємному пересуванню (рухливості). При цьому, якщо органічна зв'язка має полярні молекули, які адсорбуються на твердих частинках, змочування може поліпшуватися. В результаті введення тимчасової технологічної зв'язки у такої маси з'являється пластичність. Пластичність маси – властивість структурованої дисперсної системи з твердою та рідкою фаз приймати під впливом зовнішнього впливу бажану форму і зберігати цю форму після припинення зовнішнього впливу. Введена в масу певної структури зв'язка надає властиві дисперсним системам структурно-механічні властивості (міцність, пружність, в'язкість, пластичність), що дозволяють формувати з них вироби.

За своєю хімічною природою і властивостями технологічні зв'язки можуть бути твердими або рідкими, водорозчинними або розчинними тільки в органічних рідинах, мати природне або синтетичне походження. Більшість

застосовуваних у виробництві кераміки технологічних зв'язок органічного складу є твердими водорозчинними речовинами. Сполучні властивості вони набувають при розчиненні у воді та відповідно в органічних рідинах. Таким чином, воду також можна розглядати як компонент технологічної зв'язки.

### 2.7.1 Основні типи водорозчинних органічних зв'язок

**Декстрин** – продукт гідролізу крохмалю, який представляє собою суміш вуглеводнів. Випускається по ГОСТ 6034-74, згідно з яким вологість декстρινу повинна бути не більше 5 %, вміст золи не більше 0,6 %, кислотне число 40–50 мг КОН, розчинність в воді при 20 °С на суху речовину 60–90 % для різних марок. Водний розчин декстρινу надає масі високу міцність. Застосовується головним чином для витягування керамічних трубок. Звичайна концентрація 10 %.

**Борошно** (пшеничне або житнє) – одне з давно відомих сполучних. Застосовується у вигляді лужних клейстером. Має високу клейть. Клейстер готується шляхом змішування борошна з водою при нагріванні до 50–80 °С в присутності аміаку або їдкою натру. Дозування становить 2–3 % по масі для порошків і 3–5 % для пластичних мас.

**Полівінілхлорид (ПВС)** – порошок білого кольору, розчинний у воді при нагріванні до 70 °С, при 20 °С розчиняється. ПВС широко застосовується у виробництві технічної кераміки як зв'язка в пресових і пластичних масах, для протягання, плівкового лиття. ПВС практично не має зольності, має високу сполучною здатністю, надає висушеним заготівкам велику міцність, що забезпечує механічну обробку виробу. Не рекомендується застосовувати ПВС при наявності в масі оксиду бору, солей борної і фосфорної кислот. Для пластифікації порошків вводиться 2–3 % по сухій масі, а для пластичних мас, що підлягають протягуванню чи екструзії, до 8 %.

**Розчинні ефіри целюлози** – це найбільш поширені водорозчинні речовини, що пов'язують.

**Метилцелюлоза (МЦ)** – це простий ефір целюлози і метилового спирту; являє собою сипучий порошок білого або злегка жовтуватого кольору, добре розчинний тільки в холодній воді. Його дійсна густина 1 290–1 310 кг/м<sup>3</sup> (при 20 %). Насипна щільність 300–500 кг/м<sup>3</sup>. Цінна властивість метилцелюлози – відсутність зольності. МЦ активно поглинає вологу повітря, зберігати її слід в сухому приміщенні. Для пластифікації застосовуються водні розчини концентрації 2–5 % по масі. МЦ добре поєднується з іншими водорозчинними ефірами целюлози, полівініловим спиртом. МЦ – легкозаймиста

та вибухонебезпечну речовину. Температура займання 360 °С, нижня межа вибуховості 30 г/м<sup>3</sup>. Для отримання істинного розчину МЦ рекомендується спочатку замочувати її невеликою кількістю гарячої води, щоб рівномірно змочити порошок, а потім долити холодну воду до необхідної концентрації.

**Карбоксиметилцелюлоза** (далі – КМЦ) – простий ефір целюлози та гліколевої кислоти. Однак промисловість випускає не чисту КМЦ, а її натрієву сіль, в зв'язку з чим вона має зольність, величина якої залежить від ступеня заміщення водневого іона на іон натрію, у зв'язку з чим зольність має змінні значення і становить до 15 % по масі та більш. Продукція, що випускається Na-КМЦ по стандарту використовується зі ступенем заміщення більш 82 і ступенем полімеризації не менше 500. КМЦ представляє собою білу порошкоподібну або волокнисту речовину з насипною щільністю 400–800 кг/м<sup>3</sup>. Справжня щільність Na-КМЦ – 1 590 кг/м<sup>3</sup>. Na-КМЦ розчиняється однаково добре в холодній та гарячій воді з утворенням нейтральних непінячих розчинів. Водні розчини Na-КМЦ мають високу в'язкість, максимальне значення рН становить 6–9. Na-КМЦ добре поєднується з багатьма іншими водорозчинними речовинами – крохмалем, казеїн, желатином, глиноземом та ін. Для додання формуємості в керамічну масу вводиться розчин, що містить 0,5–2,0 % по масі КМЦ з відповідною вологістю.

У виробництві технічної кераміки знаходять застосування та інші ефіри целюлози. Однак їх виробництво та відповідно застосування обмежене.

Нерозчинні у воді органічні речовини, що застосовуються в якості тимчасових технологічних зв'язок, поділяють на рідкі та тверді. Неводні рідини – це головним чином масла, що висихають (льняне, трансформаторне). Застосовуються вони головним чином для приготування мас, що підлягають екструзії (трубки, капіляри).

Широке застосування знаходять тверді органічні зв'язки, які використовуються самостійно без розчинників.

### 2.7.2 Основні типи твердих органічних зв'язок

**Парафін** – суміш твердих вуглеводнів різної будови. Температура його плавлення 42–55 °С, наявність домішок масел 0,1–5,0 %. Залежно від складу змінюється його в'язкість, та в'язуча здатність, тому завжди необхідно знати початкові властивості парафіну, які поділяються на високоочищені, медичні, технічно очищені та неочищені. У технології кераміки парафін використовується для процесів гарячого лиття під тиском, для підготовки пастоподібних мас для пластичного формування чи екструзії, для підготовки

мас для пресування. При нагріванні парафін збільшується в об'ємі на 13 %. Парафін легше води, і має гідрофобні властивості. Розчинний в більшості органічних розчинників. З металами не реагує. Стійкий проти будь-яких хімічних реагентів.

**Каучук.** Відомо, що каучук і його розчини в органічних розчинниках (ацетон, бензин, бензол та ін.) є відмінною клейкою речовиною, мають високу пластичність. Застосовуються як тимчасові технологічні зв'язки при плівковому литті.

**Смоли, бакеліт** – терморективні речовини. при підвищенні температури вони переходять в рідкий стан і полімеризуються. Керамічні маси зв'язки цього типу вводяться зазвичай у вигляді тонкодисперсного порошку. Після ретельного перемішування суміш нагрівається до температури 150–300 °С (в залежності від властивостей смоли). У цьому стані вона розм'якшується, набуває пластичні властивості, та виріб формується. Формування проводиться під тиском. При випалюванні зв'язка вигорає лише частково тому застосування терморективних технологічних зв'язок вельми обмежено.

### 2.7.3 Інші технологічні речовини

**Поверхнево-активні речовини** (далі – ПАР) посідають значне місце серед органічних речовин, які застосовуються у виробництві технічної кераміки. Призначення ПАР відповідає своїй назві – це речовини, що підвищують поверхневу енергію частинок твердих тіл, в результаті чого поліпшується їх змочування органічними речовинами. ПАР – це полярні рідини мають в своєму складі полярну частину, гідрофільний компонент (функціональні групи –ОН, –СООН, –SOOОН, –О та ін., або, їх солі –ОНа, –COONa, –SOOONa тощо) і неполярну (вуглеводневу) частина, гідрофобний компонент. Більшість ПАР – похідні вищих жирних спиртів. Їх дія заснована на тому, що молекули, змочуючи поверхню твердих частинок, орієнтуються полярними групами (карбоксільними) до поверхні частинок, знижуючи тим самим їх поверхневу енергію. Неполярні радикали ПАР (вуглеводневі) звернені у зовнішню сторону і взаємодіють з неполярними молекулами органічної зв'язки. Найбільш поширена в технології технічної кераміки ПАР олеїнова кислота. Це густа маслоподібна рідина з щільністю 898 кг/м<sup>3</sup> і температурою плавлення 16 °С. Добрими поверхнево-активними властивостями володіє віск. Іноді його застосовують в суміші з олеїновою кислотою і рідше самостійно. Дозування ПАР зазвичай знаходиться в межах 0,5 % маси керамічного порошку.

**Змащувальні речовини** – це неполярні рідкі масла, в основному нафтового походження, які характеризуються малим значенням поверхневого натягу. Вони мають різноманітне застосування. Головні їх функції – антифрикційна та антиадгезійна дія. Перше – в складі гідроорганічної емульсії, що вводиться в суху керамічну масу при її пресуванні з метою зменшення тертя між частинками і запобігання прилипання маси до поверхонь металевих пресформ. В цьому випадку змащувальні речовини є тимчасовою технологічною зв'язкою, вигоряючої при випалюванні вироби.

У деяких випадках, з метою запобігання прилипання формованого напівфабрикату, вироби або форми змащують по поверхні. В інших випадках вводиться зв'язка виконує кілька функцій. Наприклад, олеїнова кислота, що є ПАР, в той же час виконує змащувальні функції. Парафін також сприяє зниженню адгезії маси до металевих форм.

## **2.8 Техногенна сировина**

Унаслідок активної господарської діяльності людини в природі накопичуються величезна кількість відходи. У світі щорічно вилучається близько 100 млрд тон різного мінеральної сировини, значна частина якого після виділення корисних компонентів йде у відвал.

Джерелами різних відходів є теплова енергетика та паливна промисловість (золи й шлаки); вуглевидобуток і вуглезбагачення (порожні породи, вугільний шлам, хвости флотації); гірничо-видобувну галузь (розкриті та попутно добуваються породи); чорна та кольорова металургія (доменні, феросплавні, сталеплавильні шлаки, нефелінові шлами); хімічна промисловість (фосфорні шлаки, піритні недогарки, фосфогіпс); промисловість будівельних матеріалів (відходи від збагачення каолінів, переробки азбестових, талькових й інших руд, бій цегли, скла та інших виробів, відходи від пиляння і обробки каменю та керамічних виробів); лісова й деревообробна промисловості (тирса, лігнін, сульфітно-спиртова барда) та ін. Відповідно до «Закону України про відходи» до відходів виробництва відносять такі залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, які при виробництві продукції втратили повністю або частково вихідні споживчі властивості. Відходи виробництва часто називають техногенною сировиною.

І разом з відходами споживання – виробами та матеріалами, такими, що втратили своє первісне призначення в результаті фізичного або морального зносу, – відходи виробництва складають вторинні матеріальні ресурси. Ті з них, які в даний час можна раціонально використовувати, відносять до вторинної сировини, інші – до невживаних відходів, застосування яких ще не знайдено.



### 3. ЗАГАЛЬНА ПОСЛІДОВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

У керамічних виробництвах, незважаючи на їх різноманітність, можна виділити ряд основних загальних стадій, або технологічних «переділів» (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Послідовність основних стадій в керамічній технології

*Підготовка вихідних компонентів* повинна забезпечити для кожного компонента керамічної маси заданий хіміко-мінералогічний склад, необхідний ступінь чистоти, а також фізичний стан і вологість, необхідні для подальшої переробки.

Ця стадія включає процеси збагачення мінеральної сировини, а саме: промивку водою, сортування, магнітну або ситову сепарацію, хімічне очищення та інші способи видалення шкідливих домішок; попереднє подрібнення; сушку сировини до необхідної вологості, попередню термічну обробку (випал), що забезпечує необхідні фазові перетворення, ущільнення і видалення летючих компонентів.

Перераховані процеси характерні для підготовки різних видів природної сировини, що застосовується в керамічній технології. Крім того, у багатьох виробництвах (особливо при виготовленні технічної кераміки з використанням вихідних компонентів, які є продуктами хімічної промисловості) застосовують попередню термічну обробку для синтезу потрібних хімічних сполук (силікатів, титанатів, шпінелідів та ін.) у вигляді так званих «спеків». Слід зазначити, що процес виготовлення шамоту або спеків, в свою чергу, може складатися з багатьох технологічних переділів: подрібнення і змішування компонентів, формування брикетів, їх сушіння і випалу. Таким чином, весь аналізований нижче цикл технологічних операцій керамічного виробництва може як би повторюватися двічі: спочатку – в стадії підготовки компонентів маси, потім – при виготовленні готових виробів.

*Подрібнення компонентів* забезпечує отримання розмірів їх зерен відповідно до особливостей подальшої технології та вимог до властивостей виробів. Для подрібнення використовують різноманітні помольні машини безперервної або періодичної дії. Для глинистих порід (глини, каоліни) процес подрібнення нерідко заміняють так званим «розпусканням» – диспергацією до природних первинних частинок глиняних мінералів, що відбувається під дією води на шматки породи.

*Змішування компонентів* має забезпечувати отримання однорідної композиції (шихти, маси) певного хіміко-мінералогічного та зернового складу. Після ваговій або об'ємної дозування компоненти змішують в періодичних або безперервно діючих змішувачах. У ряді випадків процеси змішування компонентів поєднують з їх подрібненням в млинах тонкого помелу.

*Підготовка маси* повинна надавати їй певні фізичні властивості – щільність, в'язкість, пластичність, необхідні для подальших процесів формування. Ці властивості обумовлюються насамперед належним утриманням в масі «тимчасової» (або «технологічної») зв'язки. Остання, що представляє

собою, як правило, рідина, яка добре змочує мінерали, забезпечує певну пластичність дисперсної системи, а потім віддаляється при подальшій термічній обробці сформованого напівфабрикату. Роль такої рідини можуть виконувати вода, водні розчини мінеральних або органічних речовин, а також, органічні речовини та їх суміші. У масі на стадії її підготовки забезпечують заданий зміст тимчасової зв'язки. Іноді введення в порошок такої зв'язки поєднують з перемішуванням мінеральних компонентів.

Формувальні властивості будь-яких типів керамічних мас значною мірою залежать від їх будови і змісту повітря. У багатьох виробництвах передбачають спеціальні технологічні операції для поліпшення будови мас і видалення повітря.

*Процеси формування* повинні надавати напівфабрикату (сирцю) необхідну форму і розміри, з урахуванням наступних змін обсягу в сушці та випаленні. Одночасно повинні бути забезпечені щільність, однорідність будови напівфабрикату і механічна міцність, достатня для транспортування і наступних технологічних операцій.

Варіанти процесу формування, які використовуються в керамічній технології, можуть бути зведені до трьох основних груп:

а) пресування з порошкоподібних мас, здійснюване, з додаванням високих питомих тисків;

б) формування з пластичних мас, основними варіантами якого є: видавлювання (екструзія), штемпельне формування і розкатка заготовок в тіла обертання. Процеси ведуть при низькому або середньому питомому тиску;

в) відливка з текучих суспензій – керамічних шлікерів. Отримання досить міцною вилівки засновано або на видаленні надлишку рідини з тіла відливки в пористу форму, або на зміні агрегатного стану (твердінні) зв'язки. Процеси здійснюються або без зовнішнього тиску, або при низькому тиску.

В необхідних випадках всі перераховані способи формування поєднуються з наступною механічною обробкою напівфабрикату (різанням, обточуванням, шліфуванням), завершальній надання йому необхідної форми.

*Сушка керамічного напівфабрикату* повинна закріплювати його форму та знижувати вміст сполучною рідини в такій мірі, щоб виключити її негативний вплив на подальший процес випалу виробу. Якщо основними компонентами зв'язки є органічні речовини, то замість процесу сушіння здійснюють так зване попереднє випалювання зв'язки.

*Випал* – найважливіший переділ керамічної технології, що перетворює напівфабрикат в готовий виріб. Під час випалу протікає ряд складних фізико-хімічних процесів. В результаті випалення має місце зміцнення та в більшості випадків ущільнення виробу, пов'язане зі зменшенням його розмірів.

Ущільнення та зміцнення, що об'єднуються поняттям «спікання», супроводжуються придбанням необхідних фізичних, хімічних і технічних властивостей. На ступінь спікання і рівень цих властивостей головний вплив надає сукупність умов випалу (температура, тривалість, газове середовище та ін.), що разом називається *режимом випалу*.

Випалені вироби ще не завжди є готовою продукцією керамічного виробництва. Для її випуску можуть вимагатися різні додаткові процеси, такі як механічна обробка (різка, шліфування), глазурування, декорування, металізація та ін. Однак ці процеси не є основними загальними елементами керамічної технології.

*Основні поняття в технології кераміки, які характеризують стан матеріалу*

**Маса** – матеріал, що призначений для формування виробів та безпосереднього використання. Маса складається з кількох компонентів та є багатофазною системою.

Складовими мас є основні компоненти, які визначають фазовий склад випаленого виробу та добавки: спікаючі – для інтенсифікації ущільнення та зниження температури випалу; стабілізуючі – для модифікування перетвореннями під час випалу, пороутворюючі – для збільшення поруватості матеріалу; спіснюючі – для зниження усадки при сушінні та випалі й формуванні необхідної структури; пластифікуючі та ін.

**Шихта** – маса визначеного типу, хімічного та зернового складу вихідних компонентів.

**Сирець (заготовка)** – сформований напівфабрикат, призначений для наступної термообробки.

### 3.1 Зерновий склад сировинних компонентів

Керамічна технологія пред'являє жорсткі вимоги до зернового складу вихідних компонентів. Розмір частинок в багатьох випадках є вирішальним фактором, що визначає технологічні властивості сировини та формувальних мас, які, в свою чергу, впливають на вибір технології підготовки сировини, перемішування компонентів і формування напівфабрикату. Крім того, зерновий склад маси безпосередньо впливає на швидкість дифузії вологи при сушінні та визначає методи й режими сушіння виробів. І, нарешті, процеси спікання кераміки, рушійною силою яких є вільна поверхнева енергія частинок на межі поділу фаз, також будуть залежати від гранулометричного складу вихідних компонентів. Текстура випалених виробів та їх властивості будуть багато в чому визначатися вихідним зерновим складом формувальних мас.

За дисперсністю часток які використовуються у виробництві розрізняють маси двох типів: *тонкозернисті та грубозернисті*.

Тонкозернисті маси використовують для виготовлення наступних типів кераміки: технічної, конструкційної, господарської, санітарно-технічної. Маси одержують на основі порошків з розміром часток менш 100 мкм (здебільшого 20–40 мкм). Ці виробництва прийнято називати тонкокерамічними. Тонкий зерновий склад порошків полегшує процеси хімічної взаємодії компонентів і ущільнення в випалюванні. Тонкокерамічні маси відрізняються великими об'ємними змінами в випалюванні (найчастіше лінійна усадка 10–20 %), і в більшості випадків вироби відносяться до типу «спечених» (загальна пористість не більше 5–10 %; відкрита – від 0 до 1–2 %) . З тонкозернистих мас також виготовляють деякі види кераміки (наприклад, фаянс, майоліка) з відносно високою пористістю, але однорідною дрібнопористою будовою.

Кераміку особливого призначення (вакуумщільну, хімічно стійку та ін.) з підвищеними вимогами до міцнісних та електрофізичних властивостей одержують на основі ультра дисперсних порошків з часткам розміром менш 1 мкм (нанорозмірні частки).

Грубозернисті маси поряд з тонко дисперсними частками містять значну кількість (більш 30 %) зерен з розміром більш 0,5 мм (500 мкм). Такі зерна забезпечують виробу жорсткий каркас та малу усадку при сушінні та випалі. Такі маси використовуються для одержання деяких видів будівельної кераміки (стінові вироби, черепиця та ін.) й вогнетривів. Такі вироби відрізняються поруватою зернистою структурою та підвищеною термічною стійкістю.

### 3.1.1 Принципи підбору зернового складу мас

Залежно від типу зернистості подрібненого матеріалу і його технологічного призначення змінюються характер вимог до зернового складу і застосовуються критерії його оцінки. Для грубозернистих і тонкозернистих порошків, що мають різні фізико-технічні властивості і поведінку при спіканні, зерновий склад задається не однаково.

Для грубозернистих порошків зазвичай задають допустимі межі в отриманні окремих фракцій, яке характеризується за допомогою поділу на кількох контрольних ситах з розмірами комірок від декількох міліметрів до 0,5 або 0,1 мм. Співвідношення найтонших частинок за межами останнього контрольного сита зазвичай не нормується.

На основі подібного широкого діапазону фракцій зернові склади підбирають з урахуванням впливу розмірів зерна на технологічний процес

виробництва та текстуру випалених виробів, а також можливостей помельного обладнання. При цьому в багатьох випадках необхідно брати до уваги і вплив співвідношення розмірів зерен на щільність упаковки порошкових систем. Слід зазначити, що останнє питання широко розроблялося теоретично й експериментально, так як воно має велике значення для різних галузей техніки.

Його розгляд зручно почати з ідеалізованого, уявлення про сферичну форму частинок. Для куль одного розміру виконані геометричні розрахунки при п'яти різних варіантах впорядкованого укладання (рис. 3.2 і табл. 3.1).

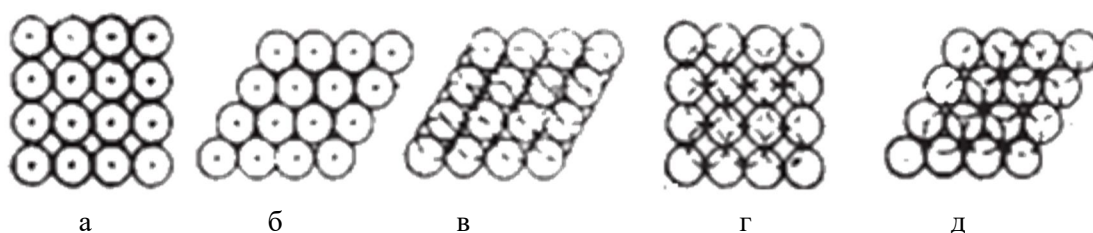


Рисунок 3.2 – Різні типи упаковки кулястих частинок:  
а – кубічна; б – проста; шахова; в – подвійна шахова;  
г – пірамідальна; д – тетрагональна

Таблиця 3.1 – Об'єм пустот при різних системах укладання кулястих частинок (у разі монофракційних систем)

Упаковка	Число точок дотику кулі з сусідніми	Вміст пустот, %
Кубічна	6	47,6
Шахова	проста	8
	подвійна	10
Пірамідальна	12	26,0
Тетрагональна		

У поліфракційних системах можливе значне підвищення щільності упаковки частинок.

Розрізняють два основних принципи підбору укладок, ефективно знижують пустотність:

а) використання безперервного зернового складу порошку, при цьому заповнення обсягу системи відбувається зернами всіх розмірів – від деякої верхньої межі до мінімальних («близьких до нуля»);

б) використання переривчастих зернових складів, тобто таких, при яких між зернами заданих фракцій зерна проміжних розмірів відсутні. При цьому зерна найбільшої фракції утворюють скелет, порожнечі якого заповнюються наступної фракцією. Нові порожнечі можуть заповнюватися третьої фракцією та ін.

Різними дослідниками запропоновано низку досить схожих кривих і розрахункових формул для визначення оптимального співвідношення фракцій при безперервній укладанні. Одна із зручних формул, рекомендована Андріасеном, має вигляд:

$$Q = \left(\frac{X_i}{X_{max}}\right)^n \cdot 100 \%, \quad (3.1)$$

де  $Q$  – зміст фракцій з розміром зерна менше  $X_i$  (вихід з мінуса), %;

$X_{max}$  – максимальний розмір зерна;

$n$  – показник ступеня, який визначається експериментально для даного типу порошку і умов упаковки (він залежить від форми зерен, характеру їх поверхні і лежить зазвичай в межах від 0,33 до 0,50).

Точне дотримання зернового складу за вказаною формулою з оптимально підібраним значенням  $X_i$  дозволяє отримати упаковки з пористістю не вище 20 %. Разом з тим на практиці вкрай важко відрегулювати процеси помелу для точного виконання заданого співвідношення фракцій і не менш складно синтезувати ефективний безперервний склад з багатьох фракцій.

У виробничих умовах на різних помольних машинах отримують порошки, безперервний зерновий склад яких (без розсіву на фракції та синтезу) дає упаковки з пористістю 25–30 %. У багатьох випадках цього цілком достатньо.

Однак при необхідності підбору зернових складів для формування напівфабрикату високою щільністю більш ефективними є переривчасті зернові склади.

**Основні принципи підбору складу для упаковок зерен з максимальною щільністю наступні:**

1) розмір зерен кожної наступної фракції повинен бути значно менше, ніж розмір порожнеч, утворених попередньою фракцією. Для системи з двох фракцій ефект підвищення щільності упаковки (у порівнянні з однією фракцією) зростає зі збільшенням співвідношення їх розмірів. До співвідношення 3 – 5 ефект відносно невеликий. При співвідношенні 8 – 10 він стає значним і далі продовжує все повільніше зростати;

2) певне кількісне співвідношення двох фракцій дає найбільший ефект ущільнення. Положення цього оптимуму відповідає відносному об'єму пустот, утворених більш фракцією. Теоретичні розрахунки показують, а експерименти підтверджують, що при достатньому розриві в розмірах зерна співвідношення повинно бути приблизно 7:3 (70 % великої та 30 % дрібної фракції). Якщо кількість дрібної фракції більше оптимального, то «скелет» великої

фракції розсується. Якщо її кількість менша оптимального, то порожнечі «скелета» залишаються незаповненими. В обох випадках максимальне ущільнення не досягається;

3) оптимальний склад трифракційної системи (з великим розривом у розмірах) приблизно відповідає 60–65% великої фракції, 25–30% середньої та близько 10 % дрібної.

Скориговані співвідношення відповідають приблизно 65:35 для двофракційних систем та 55:30:15 – для трифракційних. Досягнуті мінімальні значення поруватості при вібраційному укладанні двофракційних систем складають 15–16 %, а для трифракційних – 9–10%.

Використання чотирьохфракційних перериваних систем з практичної точки зору, так як у міру збільшення числа фракцій стає все важче забезпечити необхідні розриви між розмірами зерен.

Для отримання високощільних вогнетривів з непластичних компонентів обмежуються складами на основі двох фракцій, що готуються окремо. Розміри великої фракції приймають близько 1 мм і більше (наприклад, 0,5–2 мм або 1–3 мм) та дрібної – в основному менше 0,1 мм. Зерна проміжних розмірів в подібні маси спеціально не вводять, але неможливість ідеального розсівання в виробничих умовах веде до того, що їх зміст в масі досягає 10–20%.

Для тонкозернистих мас досить важко отримувати зернові склади порошоків з високою щільністю упаковки. Для цього треба було б ретельне фракціонування та регулювання співвідношення часток з розмірами від десятків і до часток мікрона. Такий технологічного завдання, як правило, і не ставлять: пористість напівфабрикату з подібних мас найчастіше знаходиться в межах 25–45 %, а щільність виробів досягається при випалюванні.

Для тонкозернистих і високодисперсних порошоків зазвичай не включають повний зерновий склад, тобто співвідношення всієї гама присутніх фракцій. Найчастіше користуються однією з нижче наведених характеристик, яка дозволяє оцінити загальний ступінь подрібнення матеріалу.

1. **Залишок на тонкому контрольному ситі** (з розміром комірок в межах 0,05 – 0,10 мм) при мокрому ситовому аналізі, виражений у відсотках. Спосіб простий та широко поширений (особливо в виробництві виробів типу порцеляни й фаянсу), але залишок на контрольному ситі безпосередньо не характеризує розподілу в найбільш важливою й переважної області більш тонких частинок. Разом з тим при кожному способі помелу спостерігається певний зв'язок між величиною цього залишку та зерновим складом в області найтонших фракцій, що не піддаються ситового аналізу.



2. **Величина питомої поверхні**, зазвичай виражається в сантиметрах квадратних на грам. Для її визначення поширений спосіб, заснований на залежності гідравлічного опору порошку при проходженні повітря від розмірів частинок. Цим способом можна порівняно характеризувати і порошки, практично не містять залишку на найбільш тонких контрольних ситах (0053, 0063 мм). Він дає більш-менш задовільні результати приблизно в межах спостережуваних значень питомої поверхні від 2 до 10 тис. см<sup>2</sup>/г. Між питомою поверхнею  $S$  (в зазначених одиницях) і середнім діаметром частинок  $d_{cp}$  в разі їх кулястої форми легко виводиться залежність:

$$d_{cp} = \frac{60\,000}{\rho_{ict} \cdot S}, \text{ мкм}, \quad (3.2)$$

де  $\rho_{ict}$  – дійсна густина матеріалу, г/см<sup>3</sup>.

Для частинок неправильної форми та з більш розвинутою поверхнею даним значенням  $S$  відповідає дещо більший розмір часток. Отже, для більшості керамічних мас (при  $\rho_{ict} = 2,5\text{--}4$ ) цим способом можна користуватися при середньому розмірі частинок приблизно від 2–3 мкм до 15–20 мкм.

Для ще більш тонких (високодисперсних) порошоків доводиться користуватися іншими методами й характеристиками. Найважливіші з них – визначення питомої поверхні по методу Дерягіна (по повітропроникності при високому вакуумі) або адсорбційні методи (по низькотемпературної адсорбції азоту), різні види седиментаційного аналізу, заснованого на законі Стокса, методи мікроскопії.

Негативні наслідки збільшення тонини помелу:

а) при надмірному збільшенні тонини помелу розміри частинок стають, як правило, більш однорідними; разом з наближенням до монофракційному характеру матеріалу дещо знижується щільність його упаковки. Хоча фактор упаковки не є головним в тонкокерамічних масах, однак зайве зниження щільності напівфабрикату і, відповідно, підвищення його усадки при спіканні небажано;

б) підвищення питомої поверхні порошку вимагає збільшення вмісту технологічної зв'язки і ускладнює її рівномірний розподіл у вигляді плівок навколо кожної мінеральної частинки. Відповідно ускладнюються процеси підготовки маси та видалення сполучної рідини.

### 3.2 Процеси подрібнення матеріалів

У виробництві керамічних виробів переважно використовується природна сировина, яке різниться за міцністю, твердості і являє собою, як правило, великі шматки, які повинні бути подрібнені до часток необхідних розмірів.

Подрібненням називається процес послідовного зменшення розміру шматка матеріалу від вихідного до необхідної величини.

Способи подрібнення матеріалів вказані на рисунку 3.3.

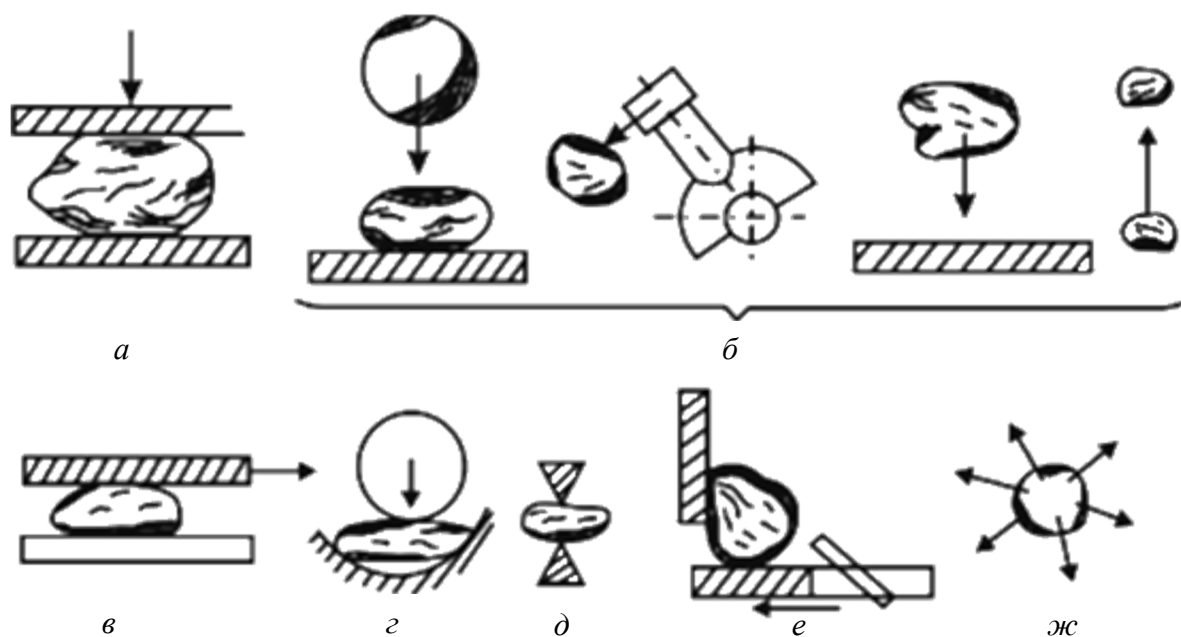


Рисунок 3.3 – Способи подрібнення матеріалів:

*a* – роздавлюванням; *б* – ударом; *в* – стиранням; *г* – вигином;  
*д* – розколюванням; *е* – різанням; *ж* – вибухом

Процес подрібнення в залежності від крупності частинок готового продукту поділяється на дроблення і помел.

Дроблення, в свою чергу, ділиться на велике – з розмірами частинок готового продукту до 200 мм, середнє – від 12 мм до 60 мм і дрібне – від 3 мм до 15 мм. Помел залежно від розміру готових частинок підрозділяється на грубий (розміри частинок 0,1–0,3 мм), тонкий (розміри частинок менше 0,1 мм) і надтонкий (розміри частинок менше 0,01 мм).

Дробильно-помольні машини надзвичайно різноманітні та можуть бути класифіковані за такими ознаками.

За технологічним призначенням: машини первинного подрібнення, в які матеріал надходить безпосередньо зі складу або кар'єра; машини вторинного подрібнення, в які надходить матеріал, що вже пройшов первинне подрібнення.

За величиною частинок кінцевого продукту: дробарки – машини, з дрібніє матеріал до величини частинок більше 0,5 мм; млини – машини, які подрібнюють матеріал до величини частинок менше 0,5 мм.

Матеріал подрібнюється мокрим (з додаванням води) і сухим способами, в замкнутому і відкритому циклі. При замкнутому циклі подрібнений матеріал направляється в сортувальні пристрої, звідки шматки або частки недостатньою тонкощі повертаються для повторного подрібнення, а матеріал з необхідною величиною частинок використовується за призначенням. При відкритому циклі подрібнений матеріал направляється в машини чи апарати для подальшої переробки або використовується як готовий продукт.

Процеси подрібнення матеріалу надзвичайно енергоємні, особливо процеси тонкого помелу, коли значно збільшується питома поверхня дисперсної системи.

Енергія, що витрачається на подрібнення, може бути визначена виходячи з виразу:

$$A = K_p \cdot \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{d} \right), \quad (3.3)$$

де  $K_p$  – коефіцієнт здатності до помелу;

$D$  – початковий розмір зерна;

$d$  – розмір часток після подрібнення.

Коефіцієнт здатності до помелу – це відношення енергії, витраченої на подрібнення одиниці маси матеріалу, до енергії подрібнення еталонного матеріалу за умови однаковою мірою подрібнення і початкового розміру зерна.

Коефіцієнт здатності до помелу залежить від механічної міцності, твердості, модуля пружності та крихкості матеріалу.

При виборі технологічної схеми подрібнення для підготовки компонентів і керамічної маси необхідно враховувати природу матеріалу, що подрібнюється, коефіцієнт його здатності до помелу, необхідний ступінь подрібнення, а також найбільш раціональне використання дробильного та помельного обладнання.

Для отримання в молотому вигляді глинистих матеріалів у виробництві вогнетривів і ряду будівельних матеріалів застосовують типову схему (рис. 3.4). Вона включає попереднє дроблення на зубчастих дробильних валках або глинорізках, сушку в сушильних барабанах і подальший помел на дезінтеграторах.

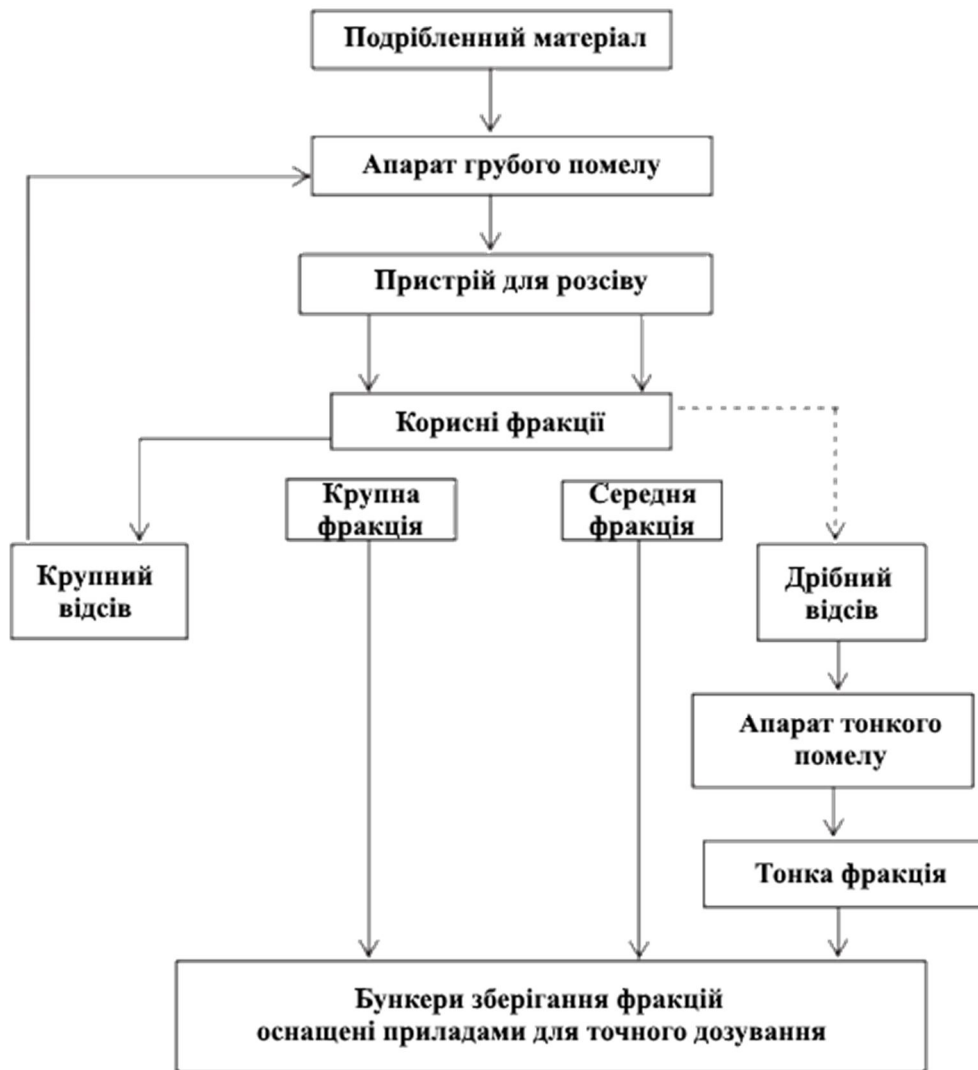


Рисунок 3.4 – Орієнтовна технологічна схема отримання порошку ступінчатого зернового складу

Зубчасті валкові дробарки та глинорізки придатні для роботи з досить м'яким вологим матеріалом і на відміну від інших типів дробарок не «замазуються». Вибір дезінтегратора в якості основної помольної машини визначається не тільки високою продуктивністю і економічністю, а й тим, що весь процес його роботи, заснований на багаторазовому розбиває дії «пальців», порівняно мало змінюється при коливаннях у вологості підсушують глини. Зазвичай дезінтегратори можуть працювати з глиною, вологість якої досягає 2–13 %, хоча при вологості не вище 8–10 % помел протікає ефективніше. Дезінтегратори дозволяють отримувати подрібнену глину, яка містить до 80 % фракції менше 0,5 мм при граничному розмірі зерна 2–3 мм, що, як правило, задовольняє вимогам технології виробництва.

Попереднє грубе дроблення твердих («непластичних») кускових матеріалів в керамічних виробництвах здійснюють найчастіше на щоконусних або конусних дробарках. Дроблення ведуть в одну, дві або більше щаблів, що залежить в основному від розмірів вихідних шматків. В результаті отримують подрібнений матеріал з граничним розміром шматків від 10–15 до 25–30 мм.

Способи остаточного подрібнення непластичних матеріалів в керамічній технології сильно різняться, що залежить, перш за все, від різноманітності вимог до їх зерновим складом.

Найважливішим типом помольної машини, що знайшли дуже широке застосування у виробництві вогнетривів і керамічної промисловості для отримання грубозернистих порошків, є безперервно діючий кульовий млин з самовідсівом. Його основна перевага при помелі матеріалів типу шамоту полягає в тому, що вона дозволяє в одну стадію отримувати придатні для використання порошки.

При подрібненні в кульових млинах підбирають кількість і вагу тіл, що мелють, розмір сит млини і регулюють режим її завантаження. У деяких випадках ці регулюючі чинники поєднують зі схемою помелу по замкнутому циклу. Все це дозволяє отримувати порошки з необхідним максимальним розміром зерна (приблизно в межах від 1 до 4–5 мм) і одночасно регулювати зміст тонких фракцій або «муки» (< 0,5 мм). Останнє вдається варіювати приблизно в межах від 40–45 до 60–70 %.

Однак в тих випадках, коли потрібно подрібнювати матеріали високої твердості (кристалічні кварцити, високоглиноземний шамот та ін.). І, особливо, якщо потрібно отримувати ступінчасті (переривані) зернові склади, вважають за краще інші типи машин і більш складні схеми помелу. Як машини для отримання великої складової порошку зазвичай використовують важкі помольні бігуни безперервної дії (з самовідсівом), валкові млини, а також в деяких випадках дробарки конусні для дрібного дроблення або молоткові.

Як машини для тонкого подрібнення в подібних схемах використовують зазвичай трубомлини, які за своїми технічними характеристиками та регулювальним можливостям цілком відповідають вимогам, що пред'являються. Найчастіше в одержуваній пилоподібної фракції встановлюють задану величину залишку на ситі 0063. Слід також зазначити, що нерідко тонкий помел в трубомлинах одночасно використовують для ефективного змішування двох (або більше) спільно подрібнюють компонентів.

Для отримання тонкозернистих і високодисперсних порошків застосовують, як правило, помольні машини періодичної дії, кульові і в ряді випадків вібраційні млини. Хоча за своєю продуктивністю і економічністю ці типи машин явно поступаються безперервно діючим трубомлинам, проте їх

використання обумовлено рядом обставин. По-перше, необхідні високі ступеня подрібнення легше можуть бути досягнуті саме на періодично діючих млинах шляхом відповідного регулювання тривалості помелу. По-друге, відносно малі масштаби (у ваговому виразі) виробництв в тонкій і, особливо, в технічній кераміці не вимагають застосування високопродуктивних млинів, розрахованих на щодобовий випуск багатьох десятків і навіть сотень тон порошку. Крім того, в разі помелу матеріалів для тонкої кераміки в сучасних трубних млинах важко уникнути попадання металевого заліза в масу (стирання металевих куль, бандажів, ґратчастих перегородок).

Основні типи помельних машин, які застосовуються у виробництві керамічних матеріалів наведені на рисунках 3.5 – 3.12.



Рисунок 3.5 – Щокова дробарка (машина для грубого попереднього подрібнення матеріалів)

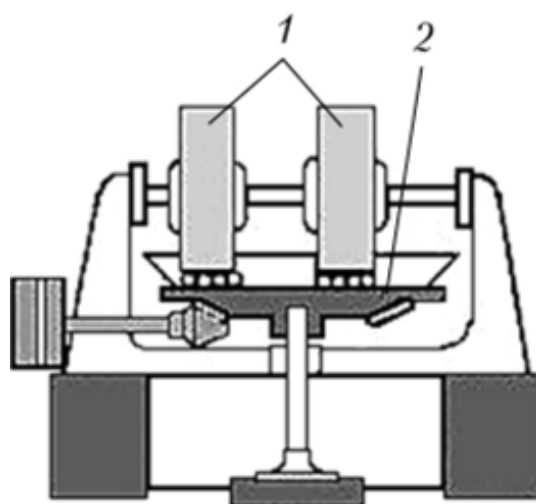


Рисунок 3.6 – Бігуни (пристрій для подрібнення і змішування матеріалів в результаті їх переміщення, роздавлювання і часткового стирання катками в чавунній чаші):

1 – катки; 2 – чаша

### 3.3. Підготовка керамічних мас

У керамічній технології відповідно до конфігурації, розмірів виробів і найбільш раціональними методами їх формування (пресування, пластичне формування, лиття) застосовують маси трьох основних видів: порошкоподібні, пластичні та рідкотекучі.

Серед способів складання та підготовки керамічних мас в залежності від характеру зернового складу матеріалів можна виділити підготовку двох основних груп: грубозернистих (порошків, пластичних) і дрібнозернистих (порошків, пластичних і рідких) мас.

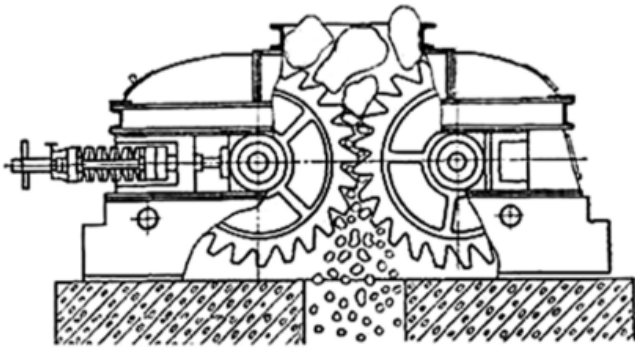


Рисунок 3.7 – Валкова дробарка (дроблення матеріалів до розміру часток 4 – 8 мм з обертовими назустріч один одному валками або обертовими валками і нерухомою шостою)

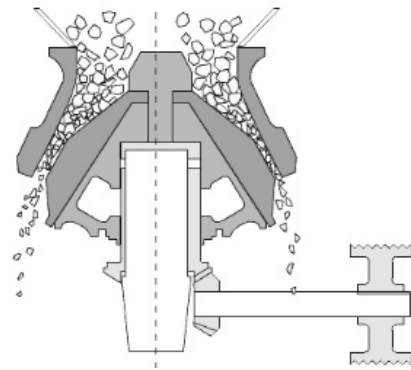


Рисунок 3.8 – Конусна дробарка (дроблення твердих кам'яних матеріалів за допомогою роздавлювання шматків всередині нерухомої конусоподібної чаші усіченим вертикальним конусом, яка вчиняє ексцентричне обертання)

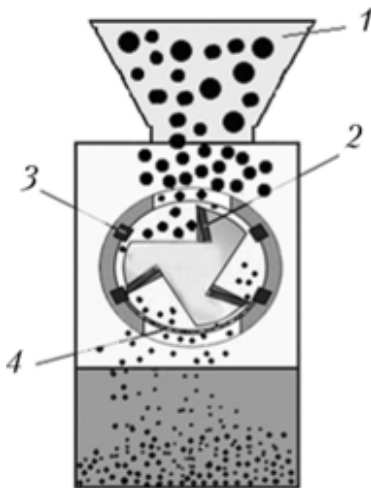


Рисунок 3.9 – Глинорізка (подрібнення і подрібнення щільних шарів пластичних матеріалів за допомогою ножів, закріплених на обертовому диску): 1 – завантажувальний отвір; 2 – рухомий ніж; 3 – нерухомий ніж; 4 – решітка

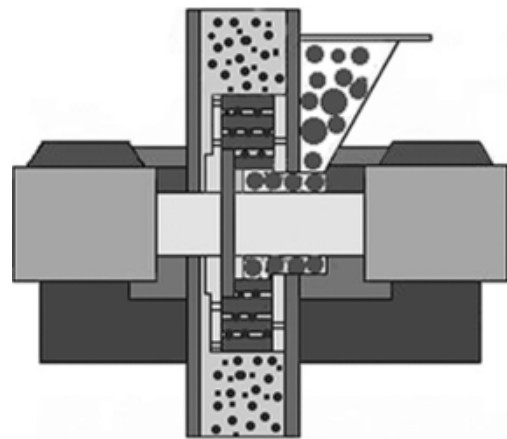


Рисунок 3.10 – Дезінтегратор (ударна дробильна машина, подрібнююча пластичні матеріали за допомогою двох обертових роторів)

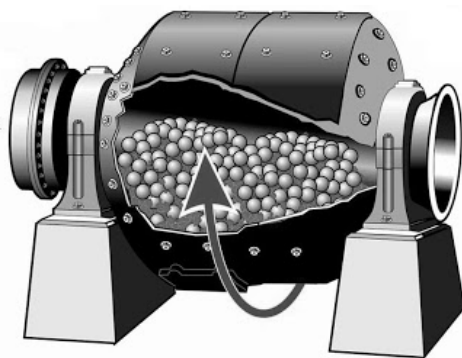


Рисунок 3.11 – Кульовий млин (сухий та мокрий помел твердих матеріалів)

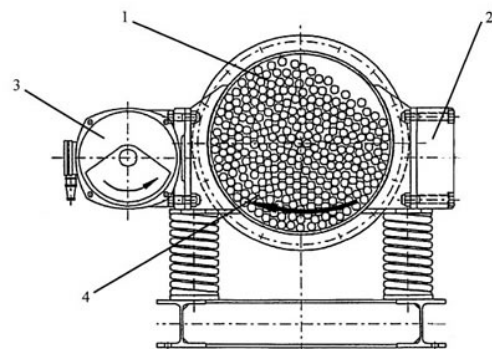


Рисунок 3.12 – Вібраційний млин (тонкий та надтонкий помел твердих матеріалів): 1 – млинна труба; 2 – балансувальна маса; 3 – привід; 4 – млинні тіла

Ця стадія технології включає змішування компонентів шихти, введення тимчасової технологічної зв'язки і створення маси з заданою структурою та властивостями.

Роль технологічних зв'язок в залежності від способу формування можуть виконувати: вода, водні розчини полімерів (похідні целюлози, полівініловий спирт, сульфітно-спиртова барда, сульфітно-дріжджова брага), розчини високомолекулярних речовин (каучук, фенолформальдегідні смоли) в наведених розчинниках (бензин, ацетон, бензол, толуол); термопластичні (парафіни, церезини, полістирол, поліетилен) і термореактивні органічні речовини (бакеліт, фенолформальдегідні та епоксидні смоли).

В масах, що містять глину, формувальні властивості проявляються при зволоженні їх водою. Зв'язкою в цьому випадку прийнято називати не воду, а глинисту складову шихти.

У формувальні маси також вводять добавки, що додають їм спеціальні властивості: клеї для підвищення міцності напівфабрикату, мастила або пластифікатори, що підвищують рухливість маси, диспергатори, піногасники та ін. Окремі компоненти зв'язки можуть виконувати кілька функцій.

Найважливішою умовою якісної підготовки є досягнення необхідної однорідності маси. Розподіл компонентів в суміші підпорядковується нормальному закону розподілу випадкової величини. Якість змішування оцінюють величиною середньоквадратичного відхилення про або коефіцієнтом варіації  $V$  концентрації одного з компонентів. Для цього використовують будь-які показники, пов'язані з концентрацією компонентів (втрати при прожарюванні, вміст тимчасової технологічної зв'язки, вологість, залишок на ситі та ін.).

Однорідність маси залежить від виду змішувача і часу змішування. Вона тим більше, чим ближче величина дисперсності, дійсна густина і концентрація компонентів, що змішуються. Особливу складність представляє введення малих кількостей добавок. У цьому випадку застосовують такі спеціальні прийоми, як введення добавки у вигляді розведеного розчину, змішування суспензій з подальшим висушуванням, метод половинних часткою.

### 3.3.1 Отримання пластичних мас

Грубозернисті маси готують в лопатевих змішувачах безперервної або періодичної дії. В першу чергу змішують сухим способом грубодисперсні порошки і мелену глину, потім додають воду. При змішуванні часто використовують прогрів маси парою, що інтенсифікує набухання глинистих частинок і покращує формувальні властивості маси. Далі масу гомогенізують і вакуумують на вакуум-пресах.



Тонкодисперсні пластичні маси з глинистих і кам'янистих компонентів отримують частковим зневодненням суспензій на фільтрпресах при тиску до 2 МПа. Вологість маси при цьому знижується з 55–65 % до 19–25%.

Основними агрегатами для механічного зневоднення суспензій є камерні фільтрпреси. Методи електрофоретичного зневоднення знаходяться в стадії розробки.

Одержуваний після фільтр-пресування осад (корж) відрізняється нерівномірним розподілом води і глинистих частинок за обсягом, тому його обов'язково обробляють на вакуумних стрічкових пресах для гомогенізації і видалення повітря.

Повітря в пластичній масі адсорбований на поверхні твердої фази, розчинений у рідині і механічно захоплений в порах. Основним механізмом його видалення є розрив плівок маси під дією перепаду тиску в газовому бульбашці і обсязі вакуумної камери. Найбільш утруднено видалення адсорбованого повітря. Залишковий тиск у вакуумній камері повинно бути близько 3–5 кПа. Зменшення вмісту кисню з 5–10 % до 1–2 % покращує формувальні властивості маси, підвищує міцність заготовок і знижує усадки в сушці і випаленні.

### 3.3.2 Приготування прес-порошків

Формувальну масу для пресування отримують в бігунах, бігункових змішувачах або двовальних змішувачах з z-подібними лопастями. Висока сипкість досягається, якщо прес-порошок складається з ізометричних гранул, в яких великі зерна покриті шаром дрібних. Для цього спочатку в змішувач завантажують велику фракцію, потім середні фракції і тимчасову технологічну зв'язку. Після деякого часу змішування частинами додають тонкоподрібнену фракцію. Масу вивантажують, продавлюючи через сито або спеціально обробляючи на розтиральному ситі з розміром отворів 5–10 мм.

Найбільш щільні гранули отримують в бігунах з важкими катками. Широко поширене також змішування на легких змішувальних або відцентрових бігунах, які не забезпечують високої щільності гранул, але в меншій мірі руйнують великі зерна. Тривалість змішування становить 4–8 хв.

Дрібнодисперсні маси для технічної кераміки можна змішувати в двовальних змішувачах, але ці агрегати малоефективні. Тому для отримання щільного гранульованого прес-порошку застосовують брикетування. Для цього суміш порошку з технологічної зв'язкою пропускають через сито, пресують брикети, які потім подрібнюють до розміру гранул 0,8–1,0 мм.

Широко поширене приготування мас змішуванням дрібнодисперсних порошків при спільному сухому або мокрому помелі компонентів шихти або змішуванням окремо приготовлених суспензій з подальшим зневодненням, переважно на фільтр-пресах з подальшою досушуванням або в баштових сушарках. Так готують маси з великою кількістю пластичних компонентів для виготовлення фарфорових, стеатитових та інших видів виробів.

Для зневоднення найбільш ефективним є використання баштових розпилювальних сушарок. Суспензію під тиском через форсунку або за допомогою дискового розпилювача подають в замкнутий обсяг сушила. Волога видаляється при польоті краплі в потоці теплоносія. Отримувані гранули за формою наближаються до сферичних і мають досить вузький фракційний склад.

Вологість і розмір гранул регулюють режимом роботи розпилювального пристрою сушила, температурою і швидкістю теплоносія. Розмір краплі, що утворюється при розпилюванні струменя, визначається відношенням сил інерції і поверхневого натягу.

Останнім часом для приготування прес-порошків з тонкодисперсних мас розроблені безперервні турбогранулятори, формування гранул в яких відбувається під дією відцентрових сил з зволоженого порошку з наступною частковою досушуванням до технологічно необхідного рівня вологості.

### 3.3.3 Приготування суспензій для лиття

Керамічні суспензії (шлікери) для виробництва порцелянових і фаянсових виробів, що містять глинисті і непластичні компоненти, готують, як правило, роздільним способом:

Глину та каолін розпускають у воді в пристроях безперервного розпуску або періодично діючих пропелерних мішалках.

Непластичні матеріали подрібнюють мокрим способом в кульових млинах, додаючи невелику кількість глини.

Окремо отримані суспензії змішують в пропелерних мішалках, їх властивості коригують введенням різних добавок.

Керамічні суспензії з оксидів готують мокрим помелом у кульових млинах. Іноді застосовують суспендування порошків сухого помелу.

### 3.4. Процеси формування керамічних напівфабрикатів

#### 3.4.1 Загальна характеристика формувальних сумішей

Попри всю різноманітність складу і властивостей керамічних мас є ряд загальних характеристик, важливих для технологічної оцінки використовуваних систем всіх типів (порошкових, пластичних, текучих).

Це – кількісні співвідношення між твердими, рідкими і газоподібними складовими, а також показники щільності систем.

Названі характеристики в рівній мірі застосовні до вихідних мас і до сформованих напівфабрикатів.

Тимчасова зв'язка (як правило, рідка і лише в деяких випадках тверда, але здатна «текти» під тиском і легко розм'якшуватися при підвищенні температури) є обов'язковим компонентом керамічних мас, необхідним для всіх практично застосовуваних способів формування. Нижче, при розгляді кількісних співвідношень в керамічних системах будуть виділені «тверда речовина» (сукупність всіх мінеральних компонентів) і «зв'язуюча рідина» (тимчасова зв'язка незалежно від її дійсного агрегатного стану).

Першою характеристикою системи є вміст зв'язуючої рідини, яке виражається у відсотках. Слід розрізняти вміст «ваговий»  $W$  (точніше, по масі) і об'ємний  $L$  (останній виражається у відсотках до суми обсягів твердої та рідкої складових, за виключенням пір, заповнених повітрям). Між цими величинами легко виводяться залежності:

$$L = \frac{W \cdot \rho_{\text{ТВ}}}{(100 - W) \cdot \rho_{\text{Ж}} + W \cdot \rho_{\text{ТВ}}} \cdot 100 \%; \quad (3.4)$$

$$W = \frac{L \cdot \rho_{\text{Ж}}}{(100 - L) \cdot \rho_{\text{ТВ}} + L \cdot \rho_{\text{Ж}}}, \quad (3.5)$$

де  $\rho_{\text{ТВ}}$  і  $\rho_{\text{Ж}}$  – дійсна густина (питома вага) відповідно твердої речовини і сполучною рідини.

Якщо тверда речовина складається з декількох мінеральних компонентів, то слід приймати середню щільність  $\gamma_{\text{ср}}$ , яка може бути визначена експериментально або розрахована за формулою адитивності питомих обсягів:

$$\frac{100}{\rho_{\text{ср}}} = \sum \frac{\alpha_i}{\rho_i}, \quad (3.6)$$

де  $\alpha_i$  – ваговий вміст кожного компонент та, %;  
 $\rho_i$  – його дійсна густина.

Характеристики, прийняті для оцінки щільності таких систем, з урахуванням обсягу повітря (газової фази), укладеного між конденсованими фазами.

Загальна щільність  $\rho_{\text{общ}}$  дисперсної суміші являє відношення всієї маси матеріалу до її габаритному обсягом. Більш показовою щільність  $\rho$ , виражена в тих же одиницях, але перерахована на мінеральну частину (без маси зв'язки),  $\text{г/см}^3$ :

$$\rho = \rho_{\text{заг}} \cdot \left(1 - \frac{W}{100}\right). \quad (3.7)$$

Поняття «загальна» і «перерахована» щільність можна використовувати до порошку (тоді говорять про «насіпну щільність») або до інших типів мас, а також до напівфабрикату («уявна густина»). Коли нижче йдеться про щільність без спеціальних застережень, то мається на увазі величина, відповідна  $\rho_{\text{ТВ}}$ .

Для багатьох зіставлень ще зручніше безрозмірний коефіцієнт  $K_{\text{ТВ}}$ , що характеризує частку обсягу в системі, зайняту твердою речовиною.

Цей коефіцієнт дорівнює відношенню густини  $\rho$  (уявній, насипній тощо) до істинної щільності твердої речовини  $\rho_{\text{ТВ}}$ . Величину  $K_{\text{ТВ}}$  називають зазвичай відносною щільністю, іноді – коефіцієнтом упаковки.

$$K_{\text{ТВ}} = \frac{\rho_{\text{заг}} \cdot (100 - W)}{\rho_{\text{ТВ}} \cdot 100} \quad (3.8)$$

Відносна щільність може бути виражена і в процентах:

$$K_{\text{ТВ}} = \frac{\rho_{\text{заг}} \cdot (100 - W)}{\rho_{\text{ТВ}}} \% \quad (3.9)$$

Справжня пористість  $\Pi$ , тобто відношення обсягу пір до загального обсягу, зазвичай виражається у відсотках.

$$\Pi = 100 \cdot (1 - K_{\text{ТВ}}) \% \quad (3.10)$$

$$K_{\text{ТВ}} = 1 - (\Pi/100); \quad (3.11)$$

$$\rho = \rho_{\text{ТВ}} \cdot \left(1 - \frac{\Pi}{100}\right) \quad (3.12)$$

Відносний обсяг рідкої зв'язки  $K_{\text{Ж}}$  та відносний обсяг пір, заповнених повітрям (газовою фазою),  $K_{\text{Г}}$ .

$$K_{ТВ} = \frac{\rho_{заг} \cdot W}{\rho_{ж} \cdot 100} \dots\dots\dots (3.13)$$

$$K_{Г} = 1 - K_{ТВ} - K_{ж} \dots\dots\dots (3.14)$$

Розглянемо ряд вимог, що пред'являються до будови керамічного напівфабрикату, та їх зв'язок з наведеними характеристиками.

Найважливішою вимогою до напівфабрикату є достатня і постійна ступінь його ущільнення, яка характеризується в першу чергу **відносною щільністю**  $K_{ТВ}$  і пов'язаним з нею значенням пористості П.

Величина відносної щільності напівфабрикату в значній мірі визначає його поведінку в випалюванні, тобто об'ємні зміни при спіканні і щільність готових виробів. Значення відносної щільності напівфабрикату перед випалюванням в різних областях керамічної технології лежать зазвичай в межах від 0,85 до 0,50, причому діапазон вищих значень (0,85–0,75) характерний в основному для пресованого напівфабрикату з грубозернистих порошків, а діапазон нижчих значень (0,6–0,5) – для напівфабрикату з безглинистих високодисперсних порошків (при всіх способах формування). Значення  $K_{ТВ}$  вище 0,85 досягаються лише в деяких спеціальних випадках, а значення трохи нижче 0,5, іноді зустрічаються у виробництві технічної кераміки (наприклад, деяких спечених виробів з вогнетривких оксидів), вже викликають суттєві технологічні труднощі.

Для оцінки якості напівфабрикату важливі не тільки значення щільності, а й рівномірність її розподілу. **Ступінь рівнощільності** визначається відношенням (або різницею) значень щільності окремих ділянок в тілі напівфабрикату. Недостатня рівнощільність напівфабрикату веде до неоднакової усадки при спіканні, деформаціями, виникненням тріщин. Разом з тим в випалених виробках нерівнощільність може зберегтися, викликаючи неоднорідність його технічних властивостей.

Фактор рівнощільності напівфабрикату є одним з найважливіших критеріїв при виборі способу формування керамічних виробів. Залежно від типу матеріалу, призначення, розмірів і форми виробів може бути допущена той або інший ступінь нерівномірності. У ряді випадків неприпустимі перепади відносної щільності між ділянками однієї заготовки вище 0,010–0,015.

До числа основних вимог, що пред'являються до напівфабрикату, відноситься відсутність дефектів будови (тріщини, раковини), а також значних внутрішніх напружень, які можуть викликати утворення дефектів при сушінні і випалі. Виникнення окремих типів дефектів характерно для різних способів формування.

Нарешті, напівфабрикат повинен мати достатню *механічну міцність*. Хоча міцність напівфабрикату не пов'язана безпосередньо з його поведінкою при спіканні та з міцністю готової продукції, однак це властивість – особливо для тонкостінних виробів, а також і для великогабаритних складної конфігурації – визначає можливість їх транспортування, обробки, установки в сушку і випалення без бою і пошкоджень .

Механічні властивості напівфабрикату характеризують в необхідних випадках за межею міцності при стисненні або вигині, причому вимоги змінюються в досить широких межах. Достатня міцність напівфабрикату з глиновмісних мас може бути отримана при всіх способах формування. Якщо до складу формувальної маси не входять глинисті мінерали, то необхідне підвищення міцності найчастіше досягається підбором відповідних тимчасових зв'язок.

### **3.5 Пресування порошкоподібних мас**

#### **3.5.1 Напівсухе пресування**

Напівсухим пресуванням називають метод отримання заготовок з порошкоподібних формувальних мас під дією механічного зусилля. Прес-порошок в залежності від щільності твердої фази містить 10–40 об. % (2–15 мас. %) рідкої фази. Найбільші кількості тимчасової технологічної зв'язки містять маси з високодисперсних порошоків, а мінімальні – грубозернисті непластичні вогнетривкі маси.

Насипна щільність прес-порошків залежить від істинної щільності твердої фази, змісту зв'язки та фракційного складу (зазвичай  $K_{\text{тв}} = 0,30\text{--}0,45$ ;  $K_{\text{ж}} = 0,05\text{--}0,15$  і  $K_{\text{г}} = 0,45\text{--}0,65$ ). Заготовки формують в замкнутих формах при різних значеннях тиску (від 20 до 1 000 МПа).

Методи пресування розрізняють за способом застосування і напрямку дії навантаження, швидкості і температурних умов навантаження:

I. *Статичне пресування* (по тривалості впливу навантаження – 0,1–100 с) підрозділяють:

- 1) за режимом навантаження – одноразове, багаторазове і ступеневе;
- 2) за напрямком прикладання навантаження – одностороннє, двостороннє та ізостатичне (гідростатичне, квазістатичне);
- 3) за температурними умовами – звичайне, термопластичне (200–800 °С) і гаряче (вище 800 °С).

II. *Динамічне пресування* (тривалість прикладання навантаження менше 0,1 с) – вибухове та гідродинамічне.

III. *Вібраційне пресування* (моно- та полічастотне) – віброущільнення й вібропресування.

У найпростішому випадку при односторонньому одноступінчастому статичному пресуванні (рис. 3.13) прес-порошок (2) завантажують в порожнину матриці прес-форми (3) на поверхню нижнього пуансона (1). При опусканні верхнього пуансона (4) і підвищенні тиску обсяг порошку зменшується. Гранули заповнюють великі порожнечі в обсязі засипки. Поверхня контактів збільшується незначно. При тиску 1 – 10 МПа відбувається деформація окремих гранул і збільшується число контактів між індивідуальними частинками. Частинки твердої фази переорієнтуються, розташовуючись широкими площинами паралельно площині пресування, що призводить до анізотропії структури та деяких властивостей виробів (проникності, теплопровідності, ТКЛР та ін.).

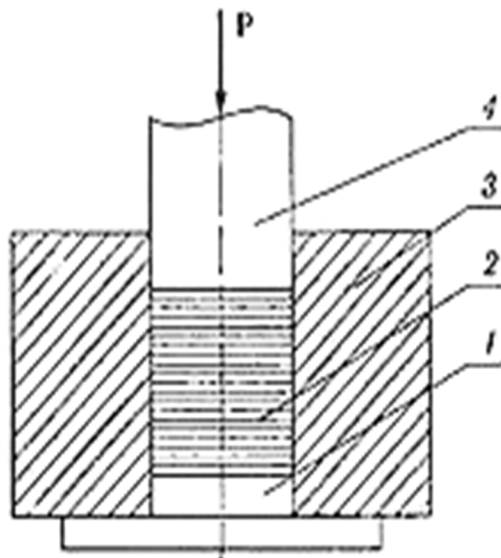


Рисунок 3.13 – Схема напівсухого пресування заготовок

При тисках понад 10 МПа відбувається руйнування гранул і часткове руйнування великих часток твердої фази. Крім незворотних деформацій виникають оборотні (пружні) деформації, частка яких зростає зі збільшенням тиску. Ці деформації зникають після зняття тиску, що призводить до збільшення розмірів заготовки (пружного розширення). Основними факторами, що викликають пружне розширення, є стиснення газової фази, перерозподіл рідкої фази і пружна деформація часток твердої фази. Загальне збільшення обсягу заготівлі може досягати 9 %.

При ущільненні прес-порошку повітря витісняється через проникні пори і зазори між матрицею і пуансоном. У міру ущільнення евакуація повітря викликає труднощі. Він частково розчиняється в рідкій зв'язці і залишається в закритих порах. Кількість залишився («запресованого») повітря може становити 30–70 % від початкового. Воно зменшується зі збільшенням кількості великих часток, зниженням змісту зв'язки і товщини виробу, при уповільнених або східчастих режимах пресування. У деяких випадках тиск запресованого повітря може стати причиною руйнування заготовки після вилучення з форми.

Тимчасова технологічна зв'язка бере участь в передачі тиску на порошок і в міру ущільнення займає все більшу частку часу, ускладнюючи видалення повітря. Рідина частково вичавлюється з тонких капілярних прошарків між частинками в великі пори. Так як кількість рідини постійно, то після заповнення нею всіх пор подальше ущільнення можливо тільки за умови її часткового видалення. Такий стан заготовки називається критичним і характеризується критичними тиском і щільністю, відповідними переходу заготовки в двофазний стан.

Після досягнення заданого тиску та витримки під навантаженням тиск плавно знижують, витягають верхній пуансон. Підйомом нижнього пуансона видаляють відформовану заготовку.

Тиск пресування є найважливішим технологічним фактором. Найбільш точно зусилля, що створюється пресом, і тиск пресування регулюють на гідравлічних пресах, однак неточності дозування прес-порошку можуть викликати коливання в розмірах виробу, що формується.

**Вплив тривалості пресування.** Збільшення часу витримки при максимальному тиску доцільно до 8–10 с.

**Вплив зернового складу прес-порошку.** Основні положення, що стосуються підбору зернового складу твердої фази, зберігаються і для прес-порошків. Однак фракційний склад останніх відрізняється від зернового складу твердої фази, так як при змішуванні зі зв'язкою частки агрегуються, гранули ущільнюються і набувають форму, близьку до сферичної, забезпечуючи високу насипну щільність прес-порошку. При пресуванні гранули руйнуються, тому кінцева щільність заготовки залежить від зернового складу твердої фази, а не прес-порошку.

**Сипучість** (плинність) прес-порошку оцінюють за кутом природного укосу і за часом висипання порції порошку через калібрований отвір. Вона повинна забезпечити швидке (менш 1с) заповнення прес-форми. Сипучість збільшується зі зменшенням вологості прес-порошку і змісту тонких фракцій.



**Кількість тимчасової технологічної зв'язки.** Збільшення вмісту зв'язки знижує тертя між частинками і підвищує їх рухливість, але одночасно знижує відносну щільність заготовки. Заготовки з порошків більшою вологістю та досягають найбільшого ущільнення при менших тисках проте їх щільність нижче, ніж для мас з малою вологістю. Існує деяка область оптимальних значень вологості, що забезпечують максимальну щільність при даному тиску. Чим вище тиск пресування, тим ця вологість нижче. При підборі тиску пресування і змісту зв'язки слід також враховувати щільність твердої і рідкої фаз.

Щільність заготовки може бути підвищена при введенні поверхнево-активних речовин (жирних кислот й їх ефірів) за рахунок зниження твердості частинок і межчастичного (внутрішнього) тертя та зменшення пружного розширення.

*Основним способом* підвищення одно щільності напівфабрикату є *двостороннє пресування*. У цьому випадку тиск на заготовку передається як верхнім, так і нижнім пуансоном, що дозволяє знизити перепад тиску по висоті в 1,5–2 рази. Для двостороннього пресування застосовують преси з плаваючим механізмом, в яких пуансони пов'язані штангами, що переміщуються у вертикальному напрямку, або преси з гідравлічним протитиском.

Ефективним способом є використання плаваючих форм. При русі вниз верхнього пуансона під дією сил тертя матриця опускається (насувається) на пуансон. Відбувається відносне переміщення матриці і нижнього пуансона, саморегулювання тиску, переданого верхнім і нижнім пуансоном, і двостороннє ущільнення заготовки (рис. 3.14).

Неоднощільність частково знижують шляхом зменшення коефіцієнта тертя маси об стінки прес-форми при використанні мастил. Неооднощільність може виникнути через несприятливу конфігурації заготовки, що формується. При різній висоті окремих частин напівфабрикату коефіцієнт стиснення прес-порошку в цих частинах виявляється різним, отже, будуть різні та щільності цих частин.

При пресуванні можуть виникнути перепресовочні тріщини, пов'язані з пружним розширенням при виході з форми, недостатньою міцністю заготовки і малою жорсткістю форми.

Після зняття тиску і відриву верхнього пуансона розміри заготовки в радіальному напрямку зменшуються, а в осьовому ростуть, але вона залишається стислій стінками прес-форми.

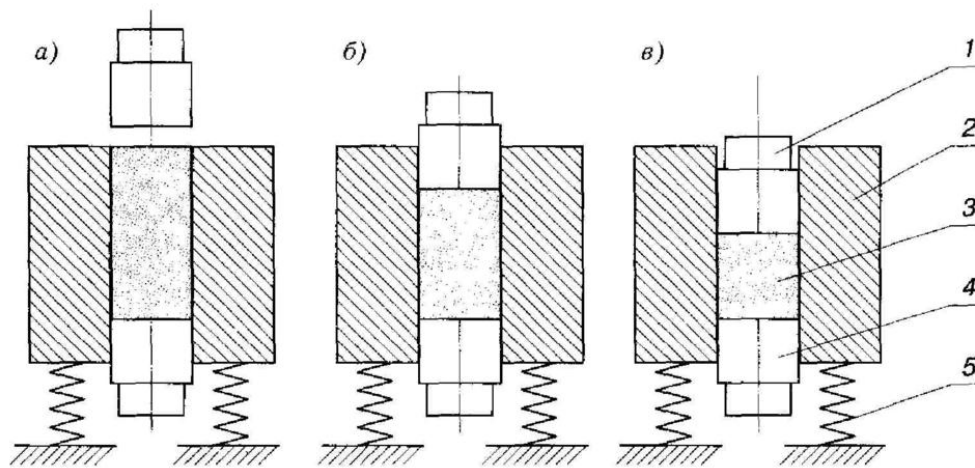


Рисунок 3.14 – Стадії пресування в плаваючій формі:  
*а* – завантаження прес-порошку; *б* – початок переміщення форми;  
*в* – стала найбільшого тиску;  
 1 – рухливий пуансон; 2 – матриця; 3 – прес-порошок;  
 4 – нерухомий пуансон; 5 – пружини

Зсувні напруження, здатні викликати утворення тріщин або руйнування напівфабрикату, виникають при відриві верхнього пуансона або при русі заготовки під тиском нижнього пуансона, особливо в момент виходу її з форми. Додатковими факторами, що збільшують ці напруги, є: несоосність сил тертя виштовхування (поява згинального моменту), неодноразовий вихід заготовки з форми, дефекти пресової оснастки (нерівномірний знос стінок форми).

Пружне розширення знижується при зменшенні тиску і швидкості пресування, оптимальної вологості маси, введення гідрофобних добавок, укрупнення зернового складу. Ефективно пресування із ступінчастим додатком тиску і витримкою при тисках 0,2 – 0,3 від кінцевого, вакуумування прес-порошку.

### 3.5.2 Ізостатичне пресування

Напівсухе пресування в жорсткій металевій формі не забезпечує отримання якісних заготовок при несприятливому співвідношенні геометричних розмірів і складної конфігурації виробів, при значному розходженні в коефіцієнтах стиснення маси в різних частинах, наприклад тиглів, трубок. Метод ізостатичного пресування полягає в додатку всебічного тиску до порошку, вміщеної в еластичну оболонку. Основною його перевагою в порівнянні з пресуванням в жорсткій формі є створення в пресованій заготівлі напруженого стану з значеннями нормальних напружень, що перевищують величини, що досягаються при звичайному пресуванні, а також одночасне зняття тиску. Це забезпечує більшу щільність і краще формування заготовок.

Розрізняють два варіанти ізостатичного пресування. При *гідростатичному пресуванні* (рис. 3.15) прес-порошок або відформовану при невеликих тисках заготовку поміщають в гумову або поліуретанову тонку оболонку, вакуумують, потім переміщують в посудину високого тиску та підвищують тиск робочої рідини (вода, гліцерин, машинне масло). Після пресування тиск повільно знижують до атмосферного. Робочу камеру відкривають і виймають відпресовану заготовку з оболонки.

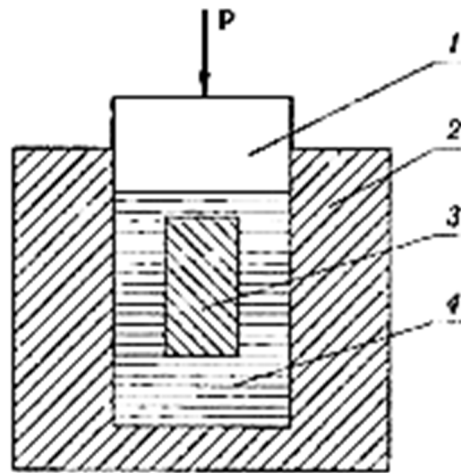


Рисунок 3.15 – Схема гідростатичного пресування:

1 – пуансон, що пресує, 2 – гідроциліндр; 3 – заготовка; 4 – робоча рідина

*Квазіізостатичне пресування* проводять на повітрі. Роль робочого середовища, що передає тиск, виконує товстостінна еластична оболонка, яка поводить себе подібно нестисливої рідини, що забезпечує всебічне навантаження заготовки (рис. 3.16) і надає їй необхідну форму. При цьому виді пресування відпадає необхідність в апаратах, що працюють при високому тиску, і може бути використаний гідравлічний прес.

### 3.5.3 Вібраційне ущільнення

При повідомленні зернам або гранулам прес-порошку механічних коливань з частотою понад 50 Гц зв'язку між ними порушуються, знижується внутрішнє тертя в масі і полегшується перерозподіл часток, що забезпечує однорідність щільності відформованої заготовки.

Велика ступінь ущільнення досягається при менших, ніж при пресуванні, механічних напругах.

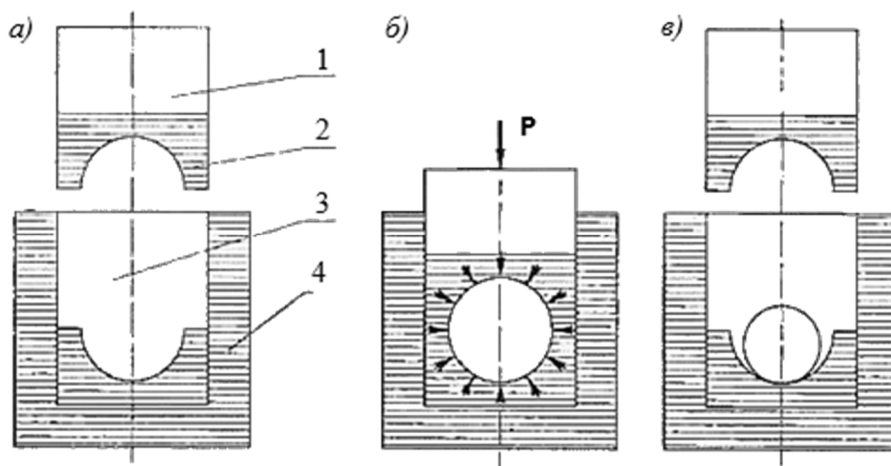


Рисунок 3.16 – Схема квазіізостатичного пресування сферичної заготовки:  
 а – завантаження прес-форми; б – стадія пресування;  
 в – повернення пуансона в початкове положення;  
 1 – металевий штамп; 2 – еластичні прес-буфери;  
 3 – прес-порошок; 4 – матриця

Існує два способи віброформування: *віброущільнення* без додаткового механічного впливу та *вібропресування*, при якому коливання масі повідомляють вібрируємою матрицею і пуансоном при впливі тиску від 0,1 до 10 МПа (рис. 3.17).

Віброформування і віброущільнення використовують як самостійні методи виготовлення виробів і як допоміжні операції заповнення форми при гідростатичному пресуванні.

Віброформуванням отримують вироби високої щільності з  $K_{тв}$  до 0,9 і складних форм. Метод не вимагає важкого пресового устаткування. Пошаровим вібротрамбуванням виготовляють великорозмірні вироби об'ємом до 0,1 – 0,5 м<sup>3</sup>, а також окремі елементи або монолітні футерування великих агрегатів, наприклад сталерозливних ковшів.

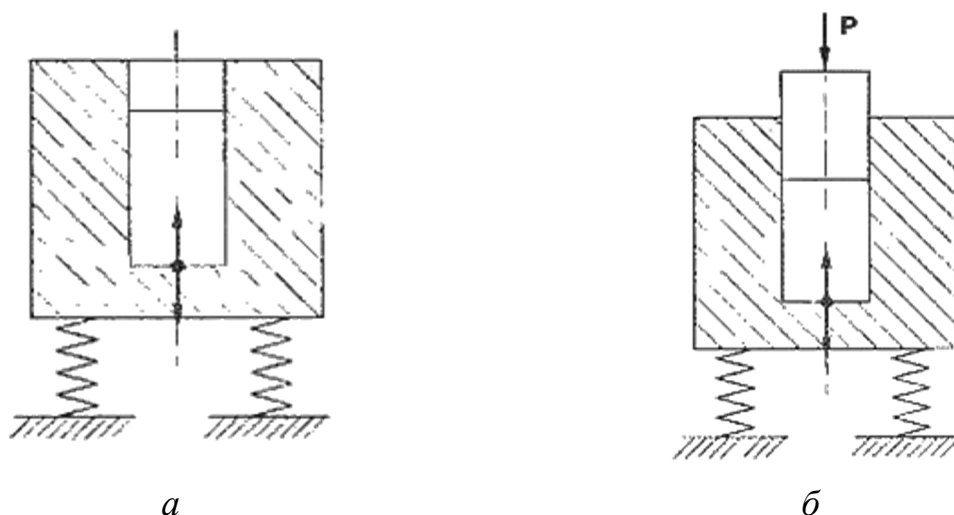


Рисунок 3.17 – Схеми віброущільнення (а) та вібропресування (б)

**Динамічне пресування** відрізняється малою тривалістю ( $10^{-1}$ – $10^{-3}$  с) і високою (до 3000 м/с) швидкістю переміщення порошку. При цьому на фронті глибиною близько 100 нм виникає тиск, що досягає 40 ГПа. Інтенсивний механічний вплив супроводжується ущільненням заготовок до  $K_{\text{ТВ}} = 0,95$ – $0,98$ , диспергацією і амортизацією часток твердої фази, що істотно знижує температуру спікання.

Джерелом енергії при динамічних методах пресування служить енергія вибуху або ударна хвиля, що виникає при електричному розряді в рідині (електрогідравлічний ефект). У першому випадку ущільнення порошку відбувається під впливом газів, що утворюються під час вибуху через металевий пуансон, пісок, воду або гуму. Адіабатичне стиснення порошку супроводжується підвищенням температури до 1 000 °С.

При електрогідроімпульсному пресуванні заготовці передається енергія ударної хвилі з амплітудою тиску від 10 до 100 МПа, що виникає при високовольтному електричному розряді в рідині.

В даний час ці методи мають обмежене поширення, але мають великий інтерес для виготовлення кераміки зі спеціальними властивостями, особливо з ультрадисперсних і тугоплавких порошоків.

### **3.6. Пластичне формування**

Цей метод формування застосовують для виготовлення посуду, електроізоляторів, каналізаційних труб, будівельної цегли, тобто для мас, що містять глину.

Процеси пластичного формування здавна ґрунтувалися на використанні відповідного природного сировини – глин і каолінів, що утворюють при зволоженні водою тістоподібні маси, здатні до пластичної течії, тобто до зміни форми без розриву суцільності під впливом прикладених зовнішніх сил і до її збереженню після зняття цих зусиль.

В основі процесів пластичного формування систем, що складаються з високодисперсних мінеральних часток і пластифікуючих рідин (або суспензій, емульсій, гелів), лежить цілий комплекс досить складних фізико-хімічних явищ. Незважаючи на велику кількість виконаних досліджень, теоретичні основи цих процесів, а також методи оцінки формувальних властивостей розроблені ще далеко не достатньо.

Пластичні формувальні маси розглядають в сучасному поданні як висококонцентровані суспензії дисперсних мінеральних часток.

Об'ємний вміст дисперсійного середовища або рідкої зв'язки  $L$  в пластичних керамічних масах становить від 30–35 до майже 50 %.

Для мас на основі глинистого сировини ваговий вміст зв'язки при різних способах пластичного формування може лежати в межах від 15 до 25 %.

Пластичність керамічних мас на основі глин і каолінів обумовлюється їх здатністю утворювати при взаємодії з водою гідратів оболонки особливої структури, з орієнтацією молекул води і аномально високою в'язкістю.

У пластичних керамічних масах іншого мінерального складу більш-менш аналогічні фізико-хімічні явища і пластичні властивості також можуть бути забезпечені при відповідному підборі пластифікатору і повному змочуванні мінеральних часток.

Практичні спостереження показують, що в більшості випадків глини з широким інтервалом формувальної вологості (великим «числом пластичності») характеризуються і більш високими пластичними властивостями. На цьому засновано поділ глин на п'ять класів пластичності зі значеннями «числа пластичності»:

- високо пластичні – більше 25;
- середньо пластичні – 15–25;
- помірно пластичні – 3–7;
- мало пластичні – менш 3;
- непластичні.

Однак цей метод оцінки пластичності не завжди застосуємо для керамічних мас різноманітних типів, а для оцінки глиняної сировини повинен розглядатися як орієнтовний.

### 3.6.1 Методи пластичного формування

Способи пластичного формування, що застосовуються в керамічній технології, можна розбити на три основні групи.

1. *Витискування* (або «протяжка», «екструзія») маси. Видавлюється з корпусу преса маса проходить через мундштук («фільеру»), набуває заданий перетин. Таким способом одержують прямокутні бруси (суцільні або з поздовжніми порожнинами), циліндричні стержні, трубки і т. Нарізані потім на вироби необхідного розміру. Однак у багатьох випадках при цьому отримують ще не напівфабрикат необхідної конфігурації, а тільки заготовки для подальших процесів пластичного формування або для обробки різанням (обточування, оправлення). Цей спосіб – з отриманням оформленого напівфабрикату або заготовок – застосовують практично у всіх різноманітних керамічних виробництвах, що використовують пластичні маси.

2. *Допресування* (або штемпельне пресування, штампування) полягає в додатковому обтиску заготовки, вміщеній в форму, при поступальному русі пресує штемпеля. Застосовують її у виробництві деяких видів виробів в основному з грубозернистих мас (шамотні вогнетриви пластичного формування, кислототривкий цегла, черепиця).

Допресування має на меті отримати напівфабрикат необхідної форми, з точними розмірами, хорошою поверхнею граней і чіткими кутами. При цьому не досягається помітного підвищення щільності напівфабрикату в порівнянні з щільністю заготовки, отриманої способом протягання, так як пластична маса (особливо вакуумована) є практично нестисливою. Причина незтискаємості – незначний вміст вільних («повітряних») пір і тим більше часу сполучених, з яких повітря може бути витіснений при стисненні. Тому на штемпельних пресах (найчастіше механічних – важільних або фрикційних) величина тиску, необхідного тільки для швидкої деформації заготовки, не перевищує 2–5 МПа, а пристрої для регулювання тиску відсутні.

3. *Розкочування* в тіла обертання, засноване на поступовій деформації обертається заготовки при натиску на неї формуючого органу (шаблону, ролика, пуансона та ін.). Застосовують її, перш за все, при формуванні тонкостінних виробів з фарфору і фаянсу (тарілки, блюдця, чашки), а також для формування деяких видів фарфорових ізоляторів.

Розкочування маси у вигляді заготовок круглої форми є основним методом формування посуду і заснована на поступовій деформації обертається заготовки при впливі формуючого органу. Заготівлю з вологістю 18–22 % поміщають на пористу форму, повідомляють їй обертальний рух і поступово притискають до форми обертючим в тому ж напрямку шаблоном. Надлишок маси після формування при необхідності зрізають. За рахунок різниці швидкостей обертання ролика та шпинделя (від 80 до 160 об/хв залежно від розміру виробу) виникає тангенціальна різниця лінійної швидкості заготовки і ролика, що збільшується від центральної осі до краю. Абсолютна швидкість обертання заготовки залежить від її міцності на розрив і зчеплення з формою. Для формування використовують ролики з гідروفобною пластмаси або підігріваються металеві ролики з метою зменшення тертя на межі поділу маси і ролика. Форми виготовляють з гіпсу, епоксидних смол з наповнювачем або з полівінілхлориду. Пластмасові форми мають оборотність понад 5000 циклів і дозволяють сушити напівфабрикат при температурі 80–85 °С.

Формування методом протягання або видавлювання здійснюють на шнекових або на поршневих пресах – рисунок 3.18. Основною перевагою шнекових пресів є безперервний характер процесу, що обумовлюється подачею маси шнеком.

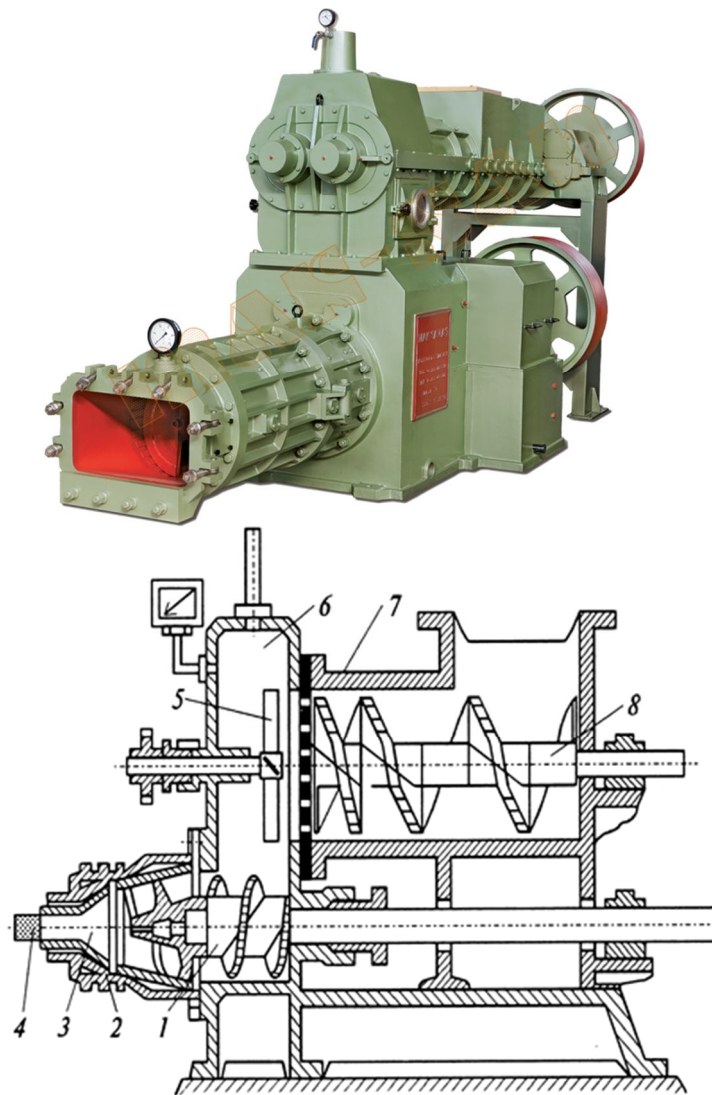


Рисунок 3.18 – Шнековий (стрічковий) вакуумний прес:

1 – шнековий вал, 2 – пресова головка, 3 – мундштук, 4 – глиняний брус,  
5 – крильчатка, 6 – вакуум-камера, 7 – решітка, 8 – глином'ялки

Поршневі преси вимагають періодичної зупинки з відведенням поршня і закладкою маси в циліндр преса, що знижує їх продуктивність. Однак у порівнянні з шнековими пресами вони мають та деякі переваги: в них усуваються дефекти структури (кільцева свілеватість та ін.), пов'язані з подачею маси обертаючими лопатями.

Крім того, на поршневих пресах можна створити значно більші тиску в масі. Вони можуть досягати десятків мегапаскалей, тоді як в шнекових пресах тиск зазвичай не перевищує 0,5–1,0 МПа.

*Шнекові преси* (зазвичай звані «стрічковими») застосовують для виготовлення багатьох масових видів виробів пластичним формуванням в будівельній, тонкій кераміці і в вогнетривкої промисловості.

*Поршневі преси* використовують лише для виготовлення окремих видів технічної кераміки, коли масштаби виробництва невеликі, використовувани



безглинисті маси важким формуванням, а вимоги, що пред'являються до однорідності та щільності будови напівфабрикату, вельми високі.

Розрізняють також горизонтальну і вертикальну протяжку виробів: першу застосовують майже для всіх видів суцільних, масивних виробів, другу – часто використовують для формування порожнистих виробів з відносно тонкими стінками з тим, щоб власна вага висить трубки перешкоджав її викривлення при недостатньо рівномірному виході маси з мундштука. У той же час при вертикальній протяжці не виникають поперечні деформації (м'яття).

### 3.7 Лиття керамічних напівфабрикатів з рідких мас

Серед способів формування керамічних виробів литтям можна виділити три основні групи:

1) лиття з водних суспензій в пористі (переважно гіпсові) форми. В пористої формі в процесі водовіддачі утворюється («набирається») тіло виливки з певною щільністю і механічною міцністю, достатньою для вилучення з форми, подальшого транспортування і сушки;

2) гаряче лиття з суспензій з розплавленим органічним пластифікатором, здійснюване в металеві форми. Дисперсійне середовище таких суспензій (переважно розплавлений парафін або композиції на його основі) твердне в результаті тепловіддачі в металеву форму, після чого з останньої витягають зміцнені виливок;

3) лиття тонких плівок з суспензій, що містять зв'язку, що складається з високополімерних речовини, розчиненого в швидко випаровується розчиннику. Під час лиття розчинник випаровується, і полімерне речовина обумовлює міцність відлитою плівки.

Зазначені способи застосовують в основному для формування виробів з тонкоподрібнених мас, хоча при водному литті в деяких випадках використовують глиновмісні маси з грубозернистими опіснювачами. Лиття з водних суспензій використовують в самих різних областях керамічної технології (виробництво господарської та будівельної кераміки, технічної кераміки і вогнетривів), а гаряче та тонкоплівкове лиття – майже виключно в виробництві технічної кераміки.

Концентровані суспензії, що застосовуються для всіх процесів керамічного лиття, прийнято називати *керамічними шлікерами*. Вміст рідини в суспензії складає 45–70 об.%.

Незважаючи на найважливіші технологічні і фізико-хімічні відмінності між названими процесами, слід виділити загальні вимоги, що пред'являються до зазначених груп шлікерів:

1. *Однорідність* у всьому обсязі шлікера (яка характеризується співвідношенням у ньому мінеральних компонентів і рідини, а також зерновим складом мінеральної частини) не повинна істотно порушуватися під впливом осідання твердих частинок при його зберіганні і в процесі лиття.

2. *Хороша текучість* шлікеру (низька в'язкість) при досить високій концентрації дисперсної фази. При литті водних суспензій з підвищенням концентрації зменшується кількість відданої вологи і тим самим – тривалість процесу водовіддачі; при гарячому литті висока концентрація шлікеру знижує витрату пластифікатору і підвищує відносну щільність напівфабрикату.

*Лиття з водних шлікерів* застосовують в двох основних варіантах: «зливний» і «наливний» способи, а також їх комбінація – рис. 3.19. В обох випадках порожнину пористої (гіпсової або іншої) форми заливають шлікером.

Зливний спосіб застосовують для виготовлення порожнистих тонкостінних деталей, найчастіше з товщиною стінки до 3–5 мм, наливний спосіб – для виготовлення суцільних, а також порожніх товстостінних деталей. В останньому випадку здійснюється двосторонній набір стінки з відсмоктуванням води в зовнішню гіпсову форму і в гіпсовий сердечник.

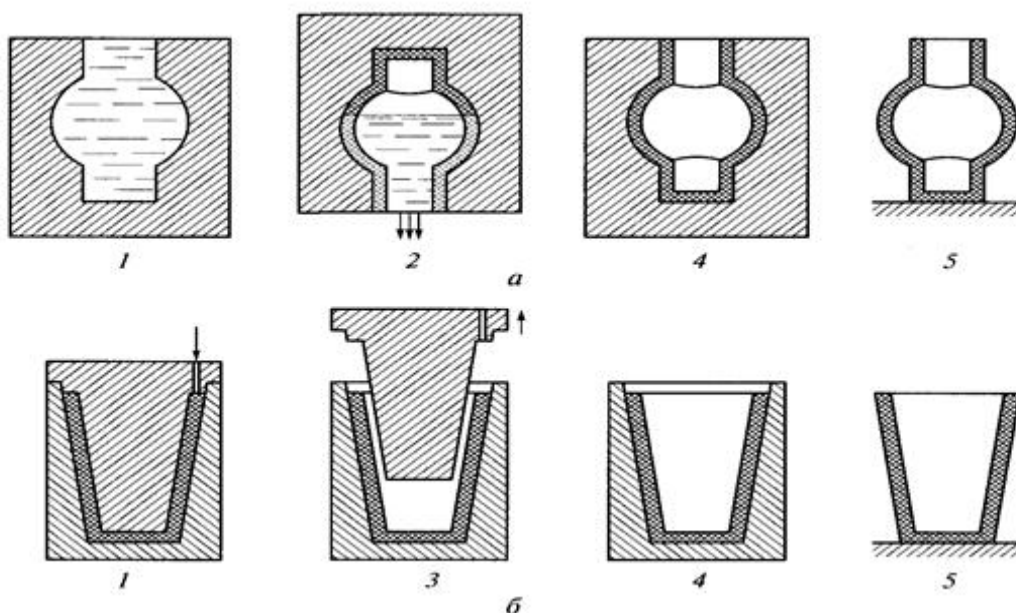


Рисунок 3.19 – Схеми способів лиття з водних шлікерів:

а – зливний, б – наливний;

1 – заливка шлікеру; 2 – зливання надлишків шлікеру; 3 – розкриття форми;  
4 – висихання виробу; 5 – відформований виріб

Як при зливному, так і при наливному лиття після закінчення основного фільтраційного процесу дифузія води з заготовки в форму триває. При зниженні вологості заготовки зменшується її обсяг (усадка), що сприяє відділенню заготовки від форми.

У виробництві багатьох видів технічної кераміки введення глинистого компонента в шлікер не допускається. Особливо поширене лиття безглинистих шлікерів з високовогнетривких оксидів і деяких з'єднань (титанатів, цирконату) для виготовлення конденсаторів. Тому для даного оксиду процес водного лиття майже не застосовують. Здійснення досить ефективною технології шлікерного лиття для тугоплавких оксидів можливо при заміні дисперсійного водного середовища, наприклад, на спиртове.

*Лиття тонких плівок.* Крім шлікерного лиття в пористі форми в керамічній технології (наприклад, для виготовлення конденсаторів) знаходить застосування лиття тонких плівок на гладкі органічні або металеві підкладки. У цьому випадку використовують шлікери з введеними в них високомолекулярними сполучними добавками, що забезпечують зміцнення плівки після її висихання на підкладці.

Для приготування шлікеру використовують синтезований дрібнодисперсний порошок ( $S = 10\ 000\ \text{см}^2/\text{г}$ ) заданого фазового складу. Як комплексне в'язуче застосовують розчин високополімерних речовини (каучуку, полівінілбутерола та ін.) в розчиннику (ацетон, бензин, етиловий спирт тощо). Приготування шлікеру здійснюється в обертових порцелянових барабанах. Шлікер піддається вакуумуванню і передається на литтєву установку. Лиття плівок здійснюється через щілинні філь'єри на рухому підкладку (полімерна або металева стрічка) – рисунок 3.20. Товщина плівки, що відливається (від 30 до 100 мкм) регулюється швидкістю руху підкладки або висотою щілини філь'єри. Під дією витяжної вентиляції розчинник випаровується, а частина високо полімерної речовини надає відлитій плівці міцність і еластичність. Керамічна плівка відділяється від підкладки, розрізається на окремі смуги або намотується на бобіну. Щоб уникнути злипання шари плівки перекладаються цигарковим папером.

Керамічні плівки використовуються в якості діелектрика для електричних конденсаторів, котушок індуктивності і підкладок інтегральних схем.

*Гаряче лиття.* Гаряче лиття шлікерів на органічних пластифікаторах є в даний час найважливішим способом формування виробів складної конфігурації у виробництві технічної кераміки.

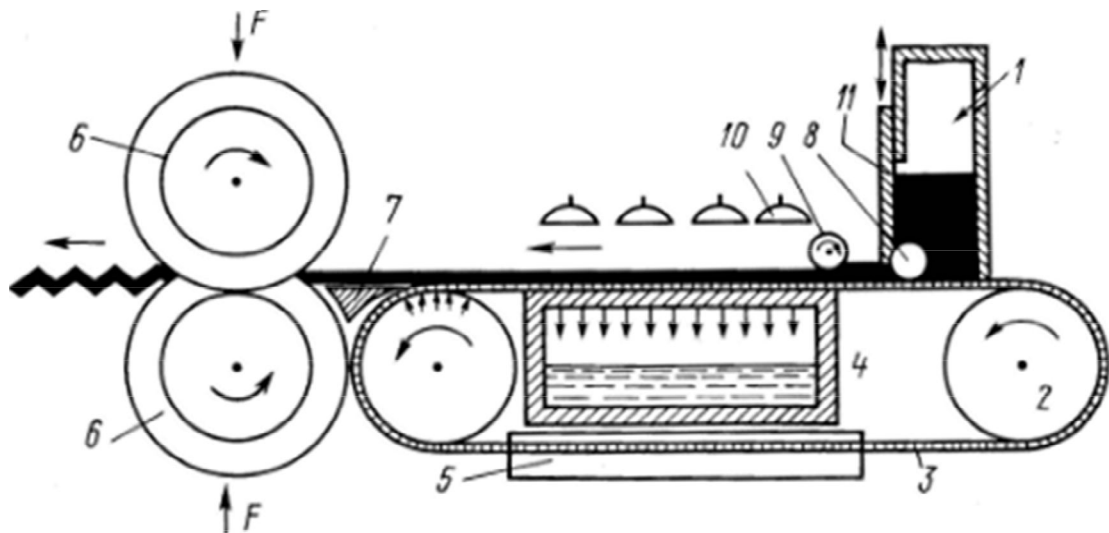


Рисунок 3.20 – Схема установки для плівкового лиття:

- 1 – напірний ящик (або екструдер); 2 – привід; 3 – транспортквання стрічки (сітка з бронзи або синтетичних матеріалів); 4 – відсмоктувач; 5 – очищення та сушіння стрічки; 6 – формуючі вальці; 7 – приймальний пристрій; 8 – пристрій для напуску шлікеру або мундштук; 9 – вирівнювач; 10 – інфрачервоні випромінювачі; 11 – затвор

Основною особливістю даного способу є отримання шлікерної композицій в текучому (малов'язкому) стані шляхом їх підігріву до температур, що викликають плавлення твердої технологічної зв'язки. Розрізняють два типи органічних речовин, які застосовуються при гарячому лиття: так звані «термопластичні» і «терморективні» сполучні.

*Термопластичні* сполучні, головним чином парафін і композиції на його основі, що плавляться при температурах порядку 50–70 °С, здатні необмежено (зворотно) переходити з твердого стану в рідке. Тому затвердіння виливків досягається простим охолодженням. Однак при випалюванні кераміки нагріваються виливки знову проходять через стадію розм'якшеного та рідкого стану, що викликає необхідність застосування особливих пересторог і режимів для видалення зв'язки та збереження форми виробів.

*Терморективні* сполучні, мають найчастіше більш високу температуру плавлення (до 150–200 °С), тверднуть необоротно при витримці в нагрітому стані при температурах, що забезпечують досить швидке протікання процесів конденсації або полімеризації. Використання подібних сполучних, наприклад, на основі фенолоформальдегідних і мочевиноформальдегідних смол, помітно ускладнює процес і режими лиття, ускладнює використання відходів й браку при литті (переплавлення неможлива), але одночасно спрощує кінцевий випал кераміки, виключаючи особливий процес попередньої термічної обробки для видалення сполучного.

Мінеральні компоненти вводять до складу термопластичних шлікерів після попередньої термообробки і тонкого подрібнення до питомої поверхні в межах від 3000 до 10 000 см<sup>2</sup>/г.

Основним компонентом дисперсійного середовища шлікеру є парафін – суміш твердих граничних вуглеводнів, що отримується при переробці нафти. Крім парафіну окремо або в поєднанні з ним для приготування шлікерів можуть бути використані і інші термопластичні речовини, наприклад стеарин, віск, церезин.

Загальна об'ємний вміст зв'язки для шлікерів на чистому парафіні складають приблизно 50 %, для шлікерів з добавкою ПАР – 35–40%.

Процес приготування шлікерів для гарячого лиття зводиться до інтенсивного перемішування розплавленого парафіну з попередньо нагрітим мінеральним порошком. Шлікер перемішують в обігриваються апаратах – реакторах, спеціальних обертових конверторах, пропелерних мішалках – при температурі 80–90 °С, що перевищує приблизно на 20 °С оптимальну температуру лиття.

На якість виливків впливає і температура заливається шлікеру, що визначає його в'язкість. Зайве зниження температури погіршує плинність та прискорює затвердіння, що може привести до недоливу (особливо при наявності тонкостінних ділянок і складної конфігурації виливки). Перегрів шлікеру, що збільшує внутрішню усадку, може знизити щільність виливка і, крім того, підвищити загальну тривалість затвердіння.

Найчастіше оптимальна температура шлікеру становить 65–70 °С, температура форми – 10–20 °С.

Спосіб безперервного гарячого лиття призначений для формування трубок, стрижнів та інших подібних виробів.

### **3.8 Сушіння керамічних напівфабрикатів**

*Сушіння* – один з основних процесів, що застосовуються для всіх керамічних виробів. Від неї залежить їх якість, економіка виробництва (10–12% від вартості). Капітальні вкладення на установку сушильного агрегату збільшуються зі збільшенням тривалості сушіння. Подовжується весь технологічний цикл (вузьке місце). Слід прискорювати сушку, не допускаючи тріщин.

### 3.8.1 Теоретичні основи сушіння

При сушінні глини відбувається не тільки зниження вологості, але і зміна її фізико-механічних властивостей. Пересушена до втрати хімічно зв'язаної води глина втрачає сполучну здатність. Папір нерівномірно вологий викликає розтріскування в сушці і в випалюванні. Приховані дефекти формування (наприклад, свіль) можуть бути причиною тріщин в сушінні, а при правильному режимі сушки можуть не впливати на якість виробів. Пересушені вироби не витримують легких ударів через їх крихкість.

*Зміна вмісту вологи і температури матеріалу при сушінні.*

На початку сушіння через різниці парціальних тисків водяної пари на поверхні виробу і в навколишньому повітрі волога починає випаровуватися з поверхні матеріалу. Через перепад вологовмісту в ньому з'являється потік вологи від центру до периферії. Якщо пари всередині виробу не встигають віддалятися, відбувається його розрив від надлишкового тиску (може бути вже при 70 °С). Тому швидкість сушіння повинна забезпечувати вихід вологи, яка розподіляється у виробі параболічно. Сушіння припиняють, коли у всіх видів продукції вміст вологи стане рівноважним з вмістом вологи навколишнього середовища, до якого вони можуть бути висушені. Напівфабрикати сушать до вологості 2–3 %, а кускову гину – до 8–12 %.

*Вологість* залежить від властивостей матеріалу: зі збільшенням кількості глини вона зростає і час сушки подовжується. Додаток опіснювача прискорює її. Не можна вивантажувати матеріал із залишковим змістом вологи нижче рівноважної вологи в цеху. Це сприяє утворенню тріщин за рахунок поглинання вологи з повітря і нерівномірний розподіл її в виробах.

*Усадкові деформації і тріщини.* Усадка глини при сушінні – причина утворення тріщин. Спочатку висушуються кромки і зовнішні шари виробу. При цьому поверхневі сили, які прагнуть скоротити розміри виробу, створюють на внутрішні шари стискуюче дію, а на зовнішні – розтяжне, вони розтріскуються. Тріщини можуть бути зовнішні і внутрішні. Механізм їх виникнення наступний. Зовнішні шари, досягнувши рівномірного вмісту вологи, не дають усадки. А внутрішні шари, продовжуючи зниження вмісту вологи, дають усадку. Оскільки між зовнішнім і внутрішнім шарами існує жорсткий зв'язок, це викликає напруження розтягу в центральних шарах виробу (тріщини всередині виробу або видимі, що не доходять до країв). Якщо виріб з одного боку сохне швидше, ніж з іншого, з'являються вигини (деформації) у бік максимальної швидкості видалення вологи. Це відбувається навіть у глиняної цегли з товстими стінками.

*Визначення тривалості та режиму сушіння.* Тривалість сушіння залежить від температури, відносної вологості, вмісту води, швидкості руху теплоносія. Поєднання цих показників і їх динаміку називають режимом сушіння. Оптимальний режим повинен забезпечити швидке висушування виробів до необхідної вологості без деформацій і тріщин при найменших витратах енергії.

Існують три методи підбору режимів сушки:

1. *Експериментальний* (метод «проб»). Пробують кілька режимів (не вдаючись у суть причин утворення дефектів) і вважають оптимальним режим, що забезпечує мінімальний термін сушки даних виробів без дефектів. Це тривалий і дорогий метод, не завжди найкращий;

2. *За даними про фізичну сутність дефектів* складають рівняння, що описують процес. Знаходять експериментально властивості, що входять в рівняння, і по ним розраховують оптимальний режим;

3. *За рівнянням, що описує процес утворення дефектів*, складають критерії подібності, які потім знаходять експериментально і по ним розраховують параметри сушки.

*Головна причина виникнення тріщин* – досягнення граничних перепадів вмісту води між центром виробу і поверхнею, при яких напруги перевершують межу міцності матеріалу. Отже, завдання розрахунку зводиться до визначення мінімальної тривалості сушіння, при якій перепади вмісту води **не будуть** досягати критичних величин.

### 3.8.2 Методи зниження дефектів при сушінні

*Парове зволоження глини* – збільшує початкову температуру глини прискорює сушку внаслідок збігу напрямків потоку тепла і води в матеріалі. При відсутності парозволоження спочатку йде не сушка, а зволоження виробів за рахунок конденсації води з теплоносія (швидкість сушіння негативна). Вироби, сформовані з парозволоженням глини, починають сохнути відразу, з першого моменту сушіння.

*Підігрів глини* в сушильному барабані прискорює сушку аналогічно парозволоженню. Це доцільно при вологості матеріалу вище формувальної.

*Опіснення глини* знижує усадку і дозволяє прискорити сушку без утворення тріщин, збільшити вологопроникність матеріалу. Додаток тирси – найбільш ефективний спосіб підвищення тріщиностійкості цегли, що пояснюється їх армуючою дією (довжина тирси більше довжини глинистих частинок), зростанням міцності виробу і збільшенням вологопроникності.

*Вакуумування глини* збільшує їх пластичність, еластичність і міцність сирцю, дозволяє застосовувати більш жорсткі режими сушіння.

*Добавка гіпсу* в глину теж підвищує міцність граничного напруження зсуву. Добавки гасу (0,5 % від маси сухої глини) діють як ПАР і збільшують вологопроникність, прискорюючи сушку.

*Добавки високопластичних глини* підвищують міцність, що важливо для плоских тонкостінних виробів (черепиці). При добавці в шлікер усувають тріщини в відливання. Рециркуляція теплоносія підвищує тиск водяної пари ( $P_c$ ), уповільнюючи вологообмін і перепад вологовмісту по товщині виробу.

### 3.8.3 Основні типи сушки керамічних матеріалів

*Природну сушку* проводять на відкритому повітрі йди в виробничих приміщеннях без додаткового підведення теплоти. Вона є основним способом сушіння виробів великого габариту і складної форми, так як виключає появу значних градієнтів вологості. У деяких випадках природну сушку додатково сповільнюють, закриваючи заготовки вологою тканиною.

*Штучна сушка* пов'язана з підведенням теплоти ззовні. Поширена конвективна сушка розведеними димовими газами, гарячим повітрям із зони охолодження тунельної печі або спеціально нагрітим повітрям. Конвективну сушку проводять в камерних або тунельних сушилах. Її швидкість невисока і гальмується термовлагопровідністю від поверхні до центру виробу. Для інтенсифікації використовують попередній прогрів заготовки теплоносієм з високою температурою та 100 % вологістю з подальшим зниженням його вологості.

*Радіаційна сушка* заснована на використанні електричних випромінювачів, газових пальників або ламп інфрачервоного світла. Нагрівання випромінюванням забезпечує випаровування води як з поверхні, так і з обсягу заготівлі. Радіаційна сушка особливо ефективна на заключній стадії. Часто сушку проводять радіаційно-конвективним способом: на першій стадії основним процесом є конвективний теплообмін, а на заключних – радіаційний. При сушінні великогабаритних виробів випромінювачі розміщують у внутрішньому обсязі заготівлі (тигля, корпусу ізолятора).

*Контактну сушку* проводять при безпосередньому зіткненні заготовки з нагрітою поверхнею.

Сушка струмами високої частоти заснована на поглинанні енергії електромагнітного поля заготівлею, що є у вологому стані провідником електричного струму. Вироби нагріваються до температур вище температури



навколишнього середовища. Влагопровідність та термовлагопровідність у напрямку збігаються.

При контактному електросушінні через тіло заготовки пропускають змінний струм. Збільшення опору при зниженні вологості заготовки збільшує тепловиділення і підвищує швидкість сушіння.

### 3.9 Випал керамічних матеріалів

Випалюванням називається високотемпературна обробка керамічного напівфабрикату в результаті якого виходить тверде каменеподібне тіло, стійке проти механічних і фізичних впливів.

Випал є завершальним і одним з найбільш складних етапів у виробництві кераміки. В результаті випалення виріб набуває нову структуру, що характеризується каменеподібним станом і такими цінними будівельними якостями, як високі щільність, водостійкість, міцність, морозостійкість, кислотостійкість.

Випал архітектурно-будівельних керамічних виробів відбувається в інтервалі температур 900–1 200 °С.

Найголовніші властивості керамічних матеріалів (міцність, щільність, термостійкість, проникність, кислотостійкість та ін.) В значній мірі обумовлені їх фазовим складом. Постійним структурним елементом керамічного матеріалу є пори, їх кількість й розмір. При випалюванні керамічних матеріалів, виготовлених з глин різного мінералогічного складу, утворюються пори різних конфігурації й розмірів. Залежно від функціонального призначення при фільтрації рідин через керамічні вироби пори класифікуються на відкриті та закриті.

При нагріванні глини до температур початку спікання утворюються найдрібніші пори, які при подальшому нагріванні зникають стрибкоподібно, прискорюючи спікання.

Великі ж пори гальмують спікання і збільшуються в розмірах при підвищенні температури. Серед відкритих пір зустрічаються непроникні (тупикові) і проникні.

У свою чергу проникні пори ділять на каналні (великі  $d > 5$  мкм), неканалні (мертві простору) і дрібні  $d < 5$  мкм, капілярні (умовна пористість), некапілярні.

Фізико-хімічні зміни і фазові перетворення керамічна маса зазнає на різних стадіях випалу. Розрізняють в основному три періоди випалу: *підігрів, випал і охолодження*.

*Перший період випалу – підігрів* складається з стадії завершення сушіння (повного видалення вологи) і підігріву до температури випалу, а охолодження – зі стадії визрівання і охолодження. На початку першого періоду випалу сирцю в печі відбувається випаровування вологи.

До закінчення стадії сушки виділення вологи слабшає і зовсім припиняється, після чого настає стадія власне підігріву, що протікає в інтервалі температур від 110 до 400 °С.

При нагріванні напівфабрикату керамічних виробів до 200 °С виділяється вільна гігроскопічна волога з глини. Цей процес характеризується поглинанням тепла (ендотермічним ефектом). При цьому утворюється водяна пара, який при занадто швидкому підйомі температури може розірвати виріб. До кінця першого періоду з глини починає віддалятися хімічно зв'язана вода.

*Другий період випалу – це період*, протягом якого здійснюється власне випал виробів.

На початку цього періоду, при підвищенні температури від 400 до 700 °С продовжує віддалятися хімічно зв'язана вода (не нижче 550–590 °С), вигорає паливо, а глинисті мінерали, руйнуючись переходять в нове з'єднання – мета каолініт.

При 450–600 °С – глинисті мінерали дегідруються (видаляється кристалізаційна волога). Цей процес супроводжується невеликою усадкою матеріалу.

При 300–900 °С – розкладаються і вигоряють з глини органічні і карбонатні домішки.

При 300–400 °С – розкладаються карбонати заліза.

При 600–700 °С – розкладаються карбонати магнію.

При 800–900 °С – розкладаються карбонати кальцію.

Тобто в інтервалі температур 700–900 °С в складі маси, що випалюється починають з'являтися вільні MgO і CaO в результаті розкладання карбонатних включень і виділення вільного CO<sub>2</sub>.

З їх появою між утвореними компонентами починають протікати реакції в твердому стані, в результаті яких в кінці цього температурного інтервалу утворюється керамічний черепок – кам'яниста міцна маса, яка не розмокає у воді.

При 800 – 850 °С починають руйнуватися кристалічні решітки глинистих мінералів з тільки що утвореного метакаолініту. У глині з'являється рідка фаза, в якій розчиняються глинисті мінерали, в результаті чого виникають зсідальні явища, які протікають до спікання глинистої маси. Це зсідання на відміну від повітряного називається **вогневим зсіданням**. Воно пояснюється поверхневим

натягом розплаву, який стягує частки, а крім того усадка обумовлена також рекристалізацією новоутворень, що відбувається зі зменшенням розмірів кристалів. Величина вогневої усадки залежить від ступеня запісоченості глин, і може коливатися від 1 % (для сильно запісочених) за рахунок модифікаційних перетворень кварцу до 8 % і більш. Її враховують поряд з повітряної усадкою при визначенні внутрішніх розмірів вихідних отворів мундштуків.

З точки зору тріщиностійкості сирцю цей період найбільш небезпечний, так як він пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки глинистих мінералів і структурними змінами черепки.

При підвищенні температури випалу до 1 100 °С позитивні властивості, придбані черепком – міцність, водостійкість, морозостійкість та ін., посилюються і стабілізуються.

Цьому сприяє перебіг фазових перетворень, початок яких в легкоплавких глинах відноситься до температур вище 800 °С.

Слідом за усадкою при температурі вище 950–1 100 °С глина розм'якшується і в процесі розм'якшення ущільнюється – легкоплавкі з'єднання заповнюють пори між зернами скелета, що представляють собою більш тугоплавкі частинки, внаслідок чого керамічна маса набуває велику щільність – спікається.

На спеченість впливають мінералогічний та хімічний склади глини, а також домішки, що зустрічаються в глинах і добавки в масу.

Температурний інтервал від початку спікання (усадки) до температури початку плавлення (початку спучування) глини називають *інтервалом спікання*. Інтервалу спеченого стану відповідає різниця між температурами початку перепалу і повного спікання

Визначення інтервалів спікання і спеченого стану дозволяють встановити оптимальну температуру випалу керамічного виробу.

За інтервалом спеченого стану оцінюють різні глини з точки зору їх придатності їх для виробництва того чи іншого виду керамічних виробів, підбирають необхідний тип печі для випалу.

Інтервал спікання для легкоплавких глин складає 50–100 °С, а вогнетривких до 400 °С. Чим ширше інтервал спікання, тим менше небезпека деформації і розтріскування виробу при випалюванні.

При швидкому підйомі температур частина домішок у виробі може залишитися невипаленою, що виявляється на зламі виробу у вигляді темної серцевини.

*Третій період випалу – охолодження*, протягом якого виріб піддається термічному стиску.

Охолодження обпалених виробів - не менше відповідальна операція, ніж нагрів. При переході з піропластичний стану в тверде необхідно затримати охолодження щоб уникнути появи місцевих напруг і в зв'язку з цьому розриву маси.

Так як при нагріванні кварц (кремнезем), наявний в масі зазнає модифікаційні перетворення в виробі виникають додаткові напруги.

Крім того модифікаційні перетворення кремнезему супроводжуються змінами в обсязі. Небезпечний в цьому сенсі інтервал температур 650–500 °С в зв'язку з модифікаційною перетвореннями  $\alpha$ -кварцу і  $\beta$ -кварцу, які супроводжуються об'ємними змінами, що впливає на міцність і цілісність виробу при випалюванні і, отже, на вибір відповідних режимів випалу.

Швидкий перехід через температуру 575 °С викликає загальне розпушення обпаленого черепка і поява в виробі тонких тріщин (холодний тріск).

Те ж саме має місце і при затвердінні скловатою фази, так як її об'ємні зміни проходять нерівномірно.

З цієї причини при швидкому охолодженні в периферійних зонах виробу спостерігається розпушення структури, від чого міцність його зменшується, а крихкість збільшується і навпаки, при повільному охолодженні черепок має можливість ще краще «визріти» завдяки поступовому та більш повному завершенню реакцій в рідкій фазі, рівномірному процесу поліморфних перетворень кварцу та об'ємних змін рідкої фази при її затвердінні.

Це покращує структуру черепка, підвищує його міцність і зменшує крихкість.

Отже, в результаті фізико-хімічних процесів, що протікають в керамічному матеріалі при випалюванні, черепок спікається, тобто керамічна маса ущільнюється та окремі зерна зливаються в моноліт, в результаті чого черепок набуває міцність і водостійкість.

### 3.9.1 Спікання виробів різного типу

Спікання може відбуватися за рахунок утворення рідкої фази, реакцій у твердій фазі і зрощення новоутворених кристалічних форм, а також за рахунок рекристалізації первинних з'єднань.

При випалюванні виробів будівельної кераміки в основному відбувається рідинне спікання.

З утворенням склофази в ній починають діяти сили поверхневого натягу, в результаті чого зерна маси зближуються, обумовлюючи усадку виробу.

При збільшенні кількості склофазы керамічна маса розм'якшується, але не втрачає здатності зберігати форму виробу, переходячи в *піропластичний стан*.

Подальше підвищення температури і збільшення розплаву призводить до деформації виробів (пережогу), а потім до здуття в результаті газоутворення в замкнутих порах.

Структура глиняного пластичного тесту: агреговані шматочки глини з основної складової – кварцовий пісок, розподілені більш-менш рівномірно в суспензії колоїдної фракції глини. Ця суспензія наповнена більш колоїдними фракціями глинистих мінералів і більш великими частками кварцу, а також шматочками глини – «заповнювач суспензії» (рис. 23).

Під час сушіння, у міру випаровування з сирцю вологи, зерна заповнювача зближуються між собою, маючи контакт в окремих точках і гранях, і утворюють таким чином скелет висушеного виробу. Суспензія, висихаючи, тримає в облозі на скелеті свою колоїдну фракцію. Таким чином, зерна заповнювача виявляються покритими суцільною «обмазкою» з колоїдної фракції глини (рис. 1б).

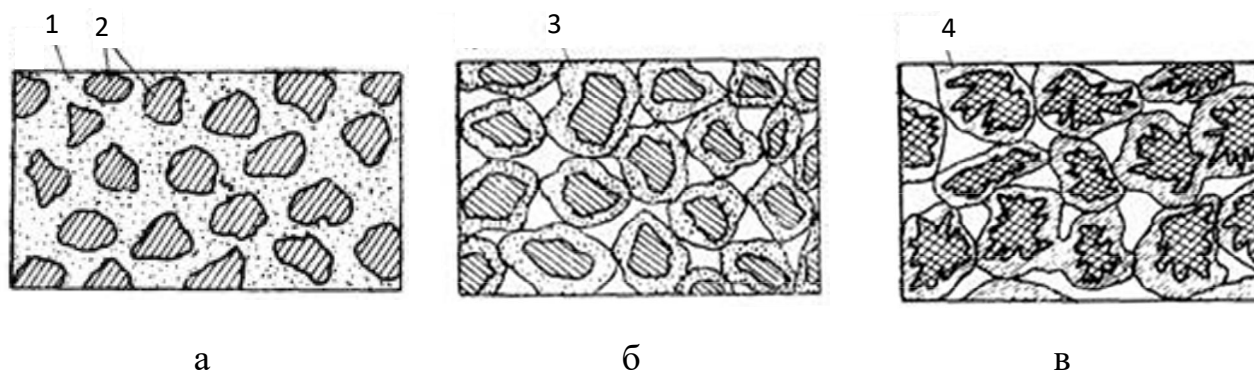


Рисунок 3.21 – Схема формування структури при пластичному формуванні керамічного сирцю:

а – пластичне глиняне тісто; б – висушений сирець;

в – обпалений керамічний черепок;

1 – колоїдна суспензія; 2 – заповнювач; 3 - що цементує зв'язка; 4 – рідка фаза.

Ця обмазка є найбільш легкоплавку частиною всієї керамічної маси, так як в її складі знаходяться розчинні солі. З часом нагрівання сирцю ця обмазка плавиться, утворюючи склоподібну фазу 4, яка цементує контактні поверхні окремих зерен.

Крім того, в рідкому розплаві частково розчиняються поверхневі шари зерен наповнювача, утворюючи пересичені розчини, з яких викристалізуються нові мінеральні утворення, що цементують скелет у вигляді кристалічних зростків (рис. 3.21 в).

Рідка фаза, що утворюється на контактних поверхнях, затікає в тріщини і пори і стікає до поверхонь частинок, що не прийшли ще в контакт, збільшуючи тим самим загальну величину контактної поверхні.

Сирець сухого пресування не «суцільна» колоїдна суспензія з розподіленими зернами заповнювача, а «масив» сирцю утворюється механічним з'єднанням окремих зерен керамічного порошку.

Істотно відрізняється роль колоїдної фракції, вона не суцільна паутиноподібна обмазка твердих мінералів і агрегованих глинистих частинок, діє не на контактних поверхнях частинок, а всередині самих частинок. Таким чином, колоїдна фракція агрегує первинні зерна мінералів в глинистий масу, а не цементує спресовані частки один з одним. Рідка фаза при випалюванні розвивається не на контактних поверхнях глиняних агрегатів, а всередині їх, не забезпечуючи належної цементації, а контактна спікання (як при точковому зварюванні) (рис. 3.22). Що і пояснює знижену опірність виробів сухого пресування вигину.

Вироби сухого пресування володіють своєрідною усадкою в сирці. Кожна частка глини зазнає усадку локально та скорочується в розмірах не весь масив сирцю, а кожна окрема частки, відсуваючи від сусідньої. Усадкові явища в сирці сухого пресування визначають появу напруг і тріщин на поверхнях розділу спресованих глиняних частинок. Для заповнення тріщин необхідна підвищена кількість рідкої фази, що забезпечується за рахунок підвищення температури випалу.

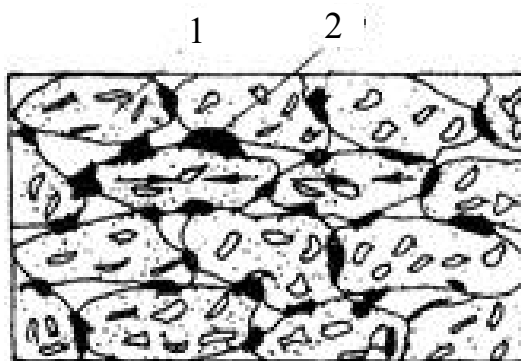


Рисунок 3.22 – Схема структури випаленого черепка сухого пресування:

1 – глинисті агрегати; 2 – рідка фаза, що цементує глинисті агрегати контактним спіканням.

Стрілки – напрямок усадочних деформацій окремих гранул порошку.

Своєрідність структури і механізму формування керамічного черепка при сухому пресуванні визначають знижений опір вигину, підвищену водо- і газонепроникність, необхідність більш високих температур випалу, застосування керамічних мас з великим інтервалом спікання.

### 3.9.2 Режим випалу

Весь процес випалу підрозділяється на три періоди: нагрів до кінцевої температури випалу, витримка при цій температурі та охолодження.

Для кожного з цих періодів встановлюється режим.

Під режимом випалу мається на увазі залежність між температурою і часом випалу, яка виражається температурної кривої випалу (рис. 3.22).

Режим випалу є комплексом взаємопов'язаних факторів:

- швидкості підйому температури;
- кінцевої температура випалу;
- тривалістю витримки при кінцевій температурі;
- характеристикою газового середовища і швидкості охолодження.

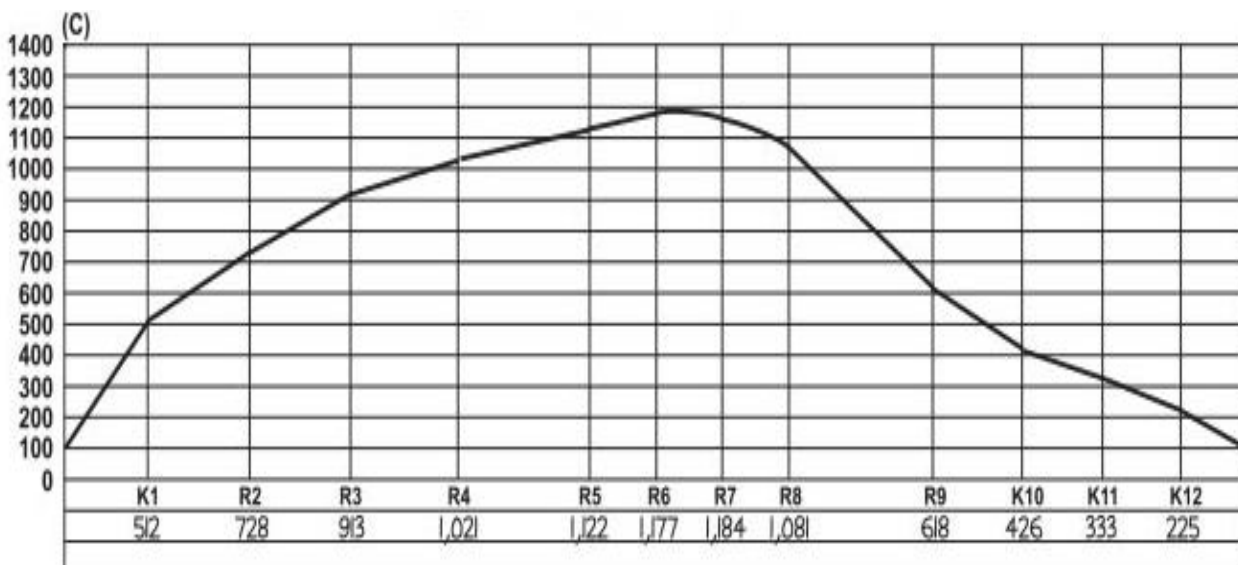


Рисунок 3.22 – Температурна крива режиму випалу керамограніту

Раціональним режимом випалу називається такий режим, при якому можна в найбільш найкоротший термін при мінімальній витраті палива випалити виріб без дефектів з високими технічними характеристиками.

У піч сирець надходить з вологістю 8–12%, де в початковий період відбувається досушування сирцю.

Інтервал температур випалу лежить в межах:

– від 900 до 1100 °С для цегли, каменю, керамзиту;

– від 1000 до 1300 °С для клінкерної цегли, плиток для підлог, гончарних виробів;

– від 1300 до 1800 °С для вогнетривкої кераміки.

Вироби напівсухого пресування обпалюють приблизно на 50 °С вище, ніж вироби пластичного пресування.

Найважливіший фактор режиму випалу – залежність між хімічним складом *пiчного середовища та часом випалу* (газовий режим).

**Пiчне середовище** є відновним при надлишку кисню до 1 %, нейтральним – 1,5–2, окислювальним – 2,5, сильноокислювальним – до 10%.

При встановленні газового режиму для випалу виробів з тугоплавких і легкоплавких глин в період до повного вигорання вуглецю і розкладання карбонатів підтримують сильноокислювальну атмосферу, в кінцевий період – нейтральну або відновну для забезпечення повного спікання.

**Тривалість випалу** – один з найважливіших факторів, що визначають якість виробів і продуктивність пiчного агрегату.

Відомо, що при температурі 200–800 °С виділяється летюча частина органічних домішок глини і вигоряють добавок, введених до складу шихти при формуванні виробів і, крім того, окислюються органічні домішки в межах температури їх займання.

Цей період характерний досить високою швидкістю підйому температур – 300–350 °С/год, а для ефективних виробів – 400–450 °С/год, що сприяє швидкому вигоранню палива, запресованого в сирець.

Потім вироби витримують при цій температурі в окислювальній атмосфері до повного вигорання залишків вуглецю.

Подальший підйом температури від 800 °С до максимальної пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки глинистих мінералів і значних структурних зміною черепка, тому швидкість підйому температури сповільнюють до 100–150 °С/год, а для пустотілих виробів – 200–220 °С/год.

Після досягнення максимальної температури випалу виріб витримують для вирівнювання температури по всій товщі його, після чого температуру знижують на 100–150 °С, в результаті виріб зазнає усадку і пластичні деформації.

При подальшому підвищенні температури відбувається спучування матеріалу, щільність його зменшується за рахунок збільшення обсягу пір. Це явище носить назву перепал.



Потім інтенсивність охолодження при температурі нижче 800 °С збільшується до 250–300 °С/год і більше, обмеженням спаду температури можуть служити лише умови зовнішнього теплообміну.

### 3.10 Додаткові процеси обробки керамічних виробів

#### 3.10.1 Глазурування та ангобування виробів

Для збільшення атмосферної стійкості, водонепроникності, оберігання від забруднень, поліпшення декоративних якостей вироби покривають глазур'ю. Глазур наносять на попередньо випалені або добре висушені вироби у вигляді тонкодисперсної водної суспензії – глазурного шлікеру (рис. 3.22).

Вироби вбирають вологу, і тверда речовина глазури відкладається на поверхні щільним шаром, який при випалюванні розплавляється на ній у вигляді тонкої склоподібної плівки. Випал проводять за таким же режиму, що і неглазурованих виробів, при нейтральній або слабоокислювальному газовому середовищі.

*Ангобування* – нанесення перед випалюванням на поверхню необпаленої вироби тонкого шару білої або кольорової глини товщиною 0,1–0,5 мм. Ангобування виробів (офактурювати) виробляють тоді, коли природна забарвлення теракотових виробів неприйнятна. Воно широко поширене в виробництві двошарового цегли і керамічних каменів.



Рисунок 3.23 – Нанесення глазури на керамічну плитку

*Декорування* – фарбування природними барвниками мінерального походження та штучними фарбами. Природні барвники (оксид хрому або сурми, кобальтову фриту та ін.) Вводять в шихту. Штучними фарбами (пігментами: сумішшю металів, їх оксидів, силікатів, алюмінатів та ін.) Виконують підглазурне розфарбовування. Після висихання виробу покривають прозорими глазурями та випалюють. Іноді виконують надглазурне фарбування виробів пігментами і повторно обпалюють їх в муфельних, електричних або полум'яних печах при температурі нижче температури плавлення глазури 600–900 °С протягом 8–10 хв і потім повільно охолоджують. В якості сполучних в керамічні фарби на стадії нанесення додають глюкозу, гліцерин, декстрин, скипидар та оліфу.

Глазури класифікують так:

- **за прозорістю:** прозорі та непрозорі (глухі);
- **за блиском:** блискучі, матові, та проміжні з різним ступенем блиску – сатиново-матові, глянцевої тощо;
- **за забарвленням:** безбарвні й кольорові;
- **за типом одержання:** фритовані, полуфритовані, сирі;
- **за складом:** боро-цирконові, свинцевовмісні, безсвинцеві та ін.

Непрозорі глазурі часто називають емаліями, або глухими глазурями. Прозорі нефарбовані глазурі іноді називають флюсами. Потечні яскраво забарвлені легкотопкі глазурі мають стара назву «поливи» (рис. 3.24).



Рисунок 3.24 – Яскраві легкотопкі глазурі – «поливи»

Глазурі використовують в якості флюсів при приготуванні підглазурних фарб, ангобів, а кольорові глазурі – безпосередньо в якості фарби, наприклад, в майоліковому розпису. Відходи глазурі можна використовувати як добавку в керамічні маси для зниження температури їх випалу.

### 3.10.2 Устаткування для глазурювання і декорування

В даний час керамічна промисловість оснащена автоматизованими машинами для глазурювання та декорування виробів.

У виробництві використовують не тільки глазурювальні машини, але і поточкові конвеєрні лінії глазурювання. Температура в сушарках, тиск газу, що надходить до пальників, і тиск повітря, що направляє до пульверизатора глазурювальної машини, регулюються автоматично (рис. 3.25).

На заводах санітарно-технічних виробів діють поточкові лінії для глазурювання умивальних столів й унітазів, що складаються із зони знімання і установки виробів на візку, автоматичної обдувочної камери, камери для автоматичного глазурювання, контрольної камери ручного поливання. При глазурювання унітазів поточкову лінію доповнюють радіаційної сушаркою і передбачають місце для глазурювання внутрішньої поверхні унітазів.



Рисунок 3.25 – Кабіна автоматизованого глазурювання керамічної плитки

Санітарно-технічні вироби та плитки глазур'ю на поточних лініях за допомогою спеціальних форсунок, а також машин розпилувальної дії з прямим (для облицювальних плиток) і круговим (для складних за формою виробів) конвеєром (рис. 3.26). У таких машинах використовують більш щільні глазурі

(1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>), що розпилюються під тиском 200 кПа і більше. Залежно від розмірів виробів використовують 2–12 розпилювачів. Продуктивність ліній 5–10 тис. плиток за 1 годину.



Рисунок 3.26 – Глазурування санітарних виробів

При глазуруванні пустотілої кераміки на лінії встановлюють послідовно дві розпилювальні камери з різними глазурями, що дозволяє скоротити час переходу з одного виду глазури на інший. Продуктивність такої лінії 4 тис. виробів за 1 годину.

Для глазурування санітарних виробів типу змивальних бачків використовують машини стендового типу з повільно обертаються столами. У них глазур розпорошується на виріб зверху і збоку п'ятьма розпилювальними соплами, що здійснюють зворотно-поступальний рух і керованими автоматично: виріб заходить в кабінку – сопла включаються, виріб виходить з кабіни – сопла вимикаються. Продуктивність машини стендового типу до 120 бачків за годину. При глазуруванні унітазів на таких машинах глазур спочатку розпорошується знизу на внутрішню поверхню, а потім чотирма соплами зверху на зовнішню поверхню повільно обертається вироби. Продуктивність машини 60 унітазів за годину. Унітази та змивні бачки можна також глазурувати і зануренням.

Керамічні труби глазують в підвішеному стані в глазурувальній кабіні конвеєрно-потокової лінії методом поливу. Глазурна суспензія надходить через систему питаючих патрубків (рис. 3.27).

Найбільш економічне й ефективне дискове відцентрове розпилення глазури, що застосовується в конвеєрній лінії безперервного виробництва облицювальної плитки.

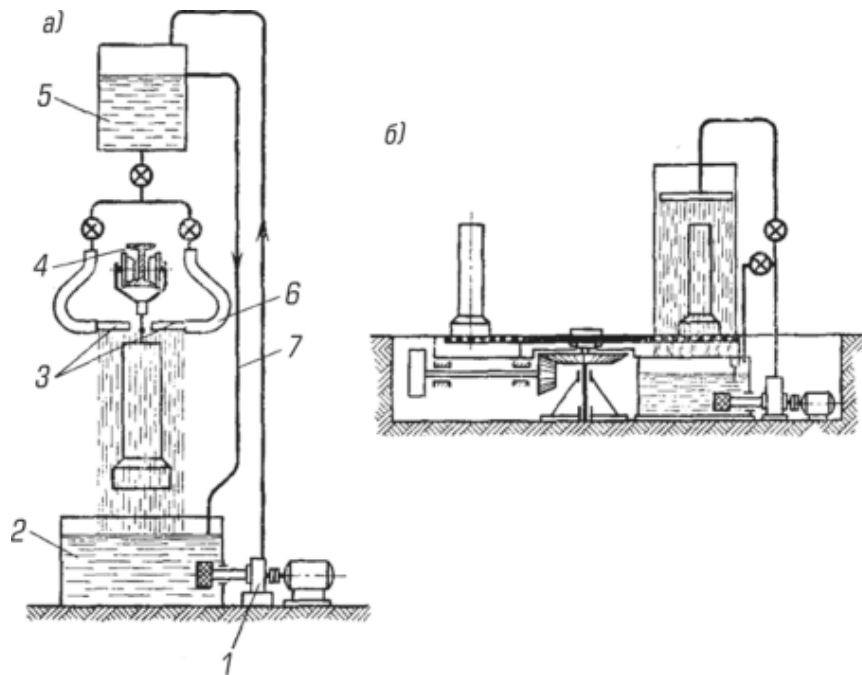


Рисунок 3.27 – Установки для глазурування керамічних труб обливанням:  
 а – для труб, виготовлених на конвеєрі;  
 б – для труб, виготовлених поза конвеєра

Для глазурування дрібних виробів (ізоляторів, фітингів та ін.) Використовують карусельні машини. За допомогою штирів-веретен виріб спочатку опускається у ванну з водою, а потім в ванну з глазурною суспензією. Штирі, закріплені на безперервно рухається ланцюга, обертаються навколо власної осі та переміщуються разом з виробом в камеру сушіння.

На великих заводах з великим асортиментом виробів глазурування рухомих на конвеєрі виробів можна виконувати ручними розпилювачами.

*Декорування фарфорофаянсових виробів шовкографічним методом* виконують на напівавтоматах конструкції або на автоматах фірм «Чибек» (Італія), «Ізімат» (ФРН) та ін. При шовкографічному методі спочатку виготовляють фотоплівку з оригіналу, потім фототрафарет з нейлонової сітки, наносять на сітку фарбувальну мастику і за допомогою еластичного ножа – ракеля – переводять малюнок на плитку або інший виріб.

*Художнє оформлення* виробів кольоровими керамічними фарбами роблять вручну пензлем. Нанесення малюнка доповнюється отводкою у вигляді смужки, стрічки, вусиків, якої обрамляють борту виробу, приставні деталі і виступаючі елементи. Для декорування штампом та отводкою застосовують напівавтомати й автомати. При першому способі відбитки малюнків накочуються гумовим валиком або штемпелем на виріб, при другому – наносяться спеціальними кистями, пір'ям, трубочками, валиками, автоматично живляться фарбами.

### 3.10.3 Дефекти при глазуруванні та їх причини

Зовнішній вигляд керамічного виробу залежить від якості глазурування. У випаленому виробі можуть виникати такі дефекти глазурного покриття.

*Цек* – тонкі (волосяні) тріщини на поверхні, що виникають при невідповідності коефіцієнтів термічного розширення глазурі і черепка. Цек зростає зі збільшенням щільності глазурного шлікера, товщини шару глазурі, при недоплавленій фриті. Стійкість глазурі до цеку підвищується при збільшенні в її складі  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$  за рахунок зниження вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{K}_2\text{O}$ , введенням в масу 3–4 % тальку. Крім того, схильність глазурі до цеку знижує її тонкий помел.

*Збірка* – глазур стягується в крапельки і складки. Причинами цього пороку можуть бути занадто тонкий помел вихідних компонентів, погана обдування виробів від пилу перед глазуруванням, слабке зчеплення глазурі з черепком, занадто товстий шар глазурі (0,9 мм і більше). Зчеплення глазурі з черепком можна підвищити, вводячи в глазурного суспензію 1–3 % пластичних сполучних – бентонітових глин або розріджують добавок.

*Пліщини* – неоглазуровані ділянки виробу – з'являються від попадання масла на ці ділянки, а також при малому вмісті пластичної глини в шлікері.

*Відшаровування глазурі* – виникає тоді, коли коефіцієнт термічного розширення глазурі менше, ніж черепка. В цьому випадку глазуруваний шар при твердінні відчуває напругу стиснення і, будучи пружним, прагне зігнутися і відірватися від поверхні черепка. Розвитку цього пороку сприяє і надмірно тонкий помел глазурі. Глазур відшаровується й при перевипалі фаянсового черепка.

*Бульбашки* (прищі) – різного роду здуття на глазурного покритті: утворюються вони при швидкому підйомі температури випалу в інтервалі 800–1 000 °С. Внаслідок цього газу, що виділяються в черепку, не встигають вийти з нього до початку розплавлення глазурі. Небезпека виникнення бульбашок підсилює наявність карбонатів в керамічної маси.

*Наколи* – точкові западини, не заповнені глазур'ю, утворюються при заниженій температурі попереднього випалу неглазурованих виробів, недостатній товщині (0,5–0,6 мм) глазурного шару. Запливання наколів сприяє зниження поверхневого натягу.

*Поганий розлив, хвилястість, слабкий блиск глазурі* можуть з'явитися при недостатньо тонкому помелі, поганому змішуванні компонентів перед фриттованим і незадовільному проплавлення фрити.

*Патьоки* виникають при надмірній щільності глазурного шлікера.

## 4. ВИРОБНИЦТВО ВОГНЕТРИВІВ

### 4.1 Класифікація вогнетривких матеріалів

*Вогнетривками* називаються неметалеві матеріали, призначені для використання в умовах високих температур в різних теплотехнічних агрегатах і мають вогнетривкість не нижче 1 580 °С.

*Вогнетривкість* – здатність матеріалів протистояти, не розплавлюючись, впливу високих температур.

Вогнетривкі матеріали поділяються на вироби, що мають певну геометричну форму і розміри, і неформовані вогнетриви, що випускаються у вигляді порошків або мас.

Вогнетривкі вироби відповідно до ГОСТ 28874 класифікуються за різними ознаками:

*За ступенем вогнетривкості* вони поділяються на:

- вогнетривкі (1 580–1 770 °С),
- високовогнетривкі (1 770–2 000 °С),
- вищої вогнетривкості (> 2 000 °С).

*За формою та розмірами* на:

- прямі та клинові нормальних розмірів;
- фасонні прості, складні, особливо складні та великоблочні;
- спеціальні промислові та лабораторні.

*За уявною пористістю* на вісім типів:

- особливо щільні – менше 3%;
- високощільні – 3–10 %;
- підвищеної щільності – 10–16 %;
- ущільнені – 16–20 %;
- середньо щільні – 20–30 %;
- низькощільні – більше 30 %;
- високопористі – від 45 до 75 %;
- ультрапористі – понад 75 %.

*За мінералогічним складом* вогнетриви поділяються на типи і групи, представлені в таблиці 4.1.

*За способом зміцнення* вогнетривкі вироби класифікуються на:

– бетонні, з вогнетривким заповнювачем, гідратаційною або хімічною зв'язкою та добавками, які отримують задані властивості в результаті твердіння при нормальній температурі або при температурі не вище 600°С;

- безвипальні, які отримують задані властивості при термообробці не вище 600 °С;
- випальні до спікання в процесі випалу;
- гарячепресовані, піддані спіканню при пресуванні;
- плавленолітні вироби.

Таблиця 4.1 – Класифікація вогнетривких виробів по мінералогічному складу

Тип	Група	Вміст основних компонентів, мас. %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
1 Кремнеземисті	На основі кварцового скла	SiO <sub>2</sub> не менш 98
	Динасові (тридиміто-кристобалітові)	SiO <sub>2</sub> більше 93
	Кварцові	SiO <sub>2</sub> не менше 85
2 Алюмосилікатні	Напівкислі	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 14 до 28
	Шамотні	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 28 до 45
	Муліто-кремнеземисті (силіманитові)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 45 до 62
	Мулітові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 62 до 72
	Муліто-корундові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> от 72 до 95
3 Глиноземисті	Корундові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> більше 95
	Корундові з добавками	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не менше 85
4 Глиноземо-вапняні	Алюмінат-кальцієві	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> больше 65, CaO от 10 до 35
5 Високомагнезіальні	Периклазові	MgO не менше 85
6 Магнезіально-силікатні	Периклазо-форстеритові	MgO від 65 до 85, SiO <sub>2</sub> не менше 7
	Форстеритові	MgO від 50 до 65, SiO <sub>2</sub> від 20 до 45
	Форстерито-хромітові	MgO від 45 до 60, SiO <sub>2</sub> від 15 до 30, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 5 до 15
7 Магнезіально-шпінелідні	Периклазо-хромітові	MgO не менше 60, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 5 до 20
	Хроміто-периклазові	MgO від 40 до 60, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 15 до 35
	Хромітові	MgO не менше 40, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> більше 30
	Периклазо-шпінелідні	MgO від 50 до 85, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 5 до 20, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до 25
	Периклазо-шпінельні	MgO більше 40, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 5 до 55
	Шпінельні	MgO від 25 до 40, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 55 до 70
8 Магнезіально-вапняні	Периклазо-вапняні	MgO від 50 до 85, CaO від 10 до 45
	Периклазо-вапняні стабілізовані	MgO від 35 до 75, CaO від 15 до 40
	Вапняно-периклазові	MgO від 10 до 50, CaO від 45 до 85
9 Вапняні	Вапняні	CaO не менше 85
10 Хромисті	Хромоксидні	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не менше 90
	Високохромисті	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від 60 до 90



Продовження табл. 4.1

1	2	3
11. Цирконісти	Оксидно-цирконові	ZrO <sub>2</sub> більше 85
	Бадделеїто-корундові	ZrO <sub>2</sub> від 20 до 85, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не більше 65
	Цирконові	ZrO <sub>2</sub> більше 50, SiO <sub>2</sub> більше 25
	Оксид-циркону вмісні	ZrO <sub>2</sub> до 20
12. Оксидні	Оксидні	BeO, MgO, ZrO <sub>2</sub> , CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> та ін. – не менше 97
	Оксид вмісні	Оксинітриди, оксикарбіди та ін. – не менш 97
13. Карбонові	Графітовані	C більше 96
	Вуглецеві	C більше 85
	Карбон вмісні	C від 4 до 40
14. Карбідокремнієві	Карбідокремнієві	SiC більше 70
	Карбідкремній вмісні	SiC від 15 до 70
15. Безкисневі	Безкисневі	Нітриди, карбіди, силіциди та інші безкисневі сполуки – не менше 50

*За способом формування на:*

- виробу пластичного формування;
- напівсухого пресування;
- литі і вібролиття з текучих мас;
- гарячого пресування;
- плавленоліті;
- пилені з відлитих блоків або з природних гірських порід.

#### 4.2 Технічні вимоги до вогнетривів

Вибір вогнетривів визначається їх властивостями, найважливішими з яких є наступні:

- 1) здатність витримувати тривалі термічні та механічні навантаження при температурі служби;
- 2) склостійкість, тобто здатність протистояти агресивному впливу розплавленої скломаси і шихти;
- 3) сталість обсягу вогнетриву при температурі служби;
- 4) достатня термостійкість – в процесі експлуатації різниця температур між зовнішніми і внутрішніми шарами вогнетриву може становитиме 1000 °С;
- 5) точність розмірів при великих габаритах, висока якість поверхні;
- 6) теплофізичні властивості: температурний коефіцієнт лінійного розширення, який є показником термостійкості;
- 7) теплопровідність, яка залежить головним чином від пористості.

*Вогнетривкість* визначається за стандартною методикою на спеціальних зразках – піроскопа, що мають форму усіченої піраміди заввишки 30 мм зі сторонами нижнього та верхнього підстав 8 і 2 мм відповідно. Вогнетривкість дорівнює тій температурі, при якій вершина піроскопа, виготовленого з випробуваного вогнетривкого матеріалу, торкається підставки внаслідок деформації. Цю температуру визначають стандартним піроскопом, який встановлюється разом з випробуванням.

Розм'якшення та деформація вогнетривкого матеріалу відбуваються в результаті плавлення окремих компонентів вогнетриву й їх взаємодії між собою. Поява рідкої фази в вогнетривкому матеріалі призводить до деформації під дією власної ваги.

*Високотемпературна міцність* характеризує опір вогнетривів деформації під навантаженням при високих температурах. Випробування проводять за стандартною методикою на циліндричних зразках висотою 50 мм і діаметром 36 мм. Зразок нагрівають в електропечі при навантаженні 0,2 МПа.

При випробуваннях визначають наступні показники: температуру зменшення зразка на 0,6 % (температуру початку деформації); температуру зменшення висоти зразка на 4 %; температуру зменшення зразка на 10 і 20 %.

За показниками температури початку деформації під навантаженням визначається максимальна *температура застосування (температура служби)*. Це важливий показник вогнетривких виробів, так як в кладці скловарної печі вони відчувають значні механічні навантаження. Температура деформації під навантаженням залежить від наступних факторів:

- щільності виробів – чим менше пористість, тим вище температура деформації;

- кількості склоподібної фази – чим вищий вміст склоподібної фази і нижче її в'язкість, тим більше відмінність між вогнетривкістю та температурою служби;

- мінералогічного складу та температури плавлення кристалічних фаз.

Як впливає з графіка деформації зразків різних вогнетривів, вироби з динасу починають деформуватися при температурі, близької до температури їх вогнетривкості (рис. 4.1). Це пов'язано з утворенням в них розвиненого кристалічного зростка тридиміту.

На відміну від динасу периклазовий вогнетрив при вогнетривкості 2 300 °С має температуру служби 1 550 °С. Вироби з шамоту починають деформуватися при температурі нижчій, ніж температура вогнетривкості, однак вони характеризуються більш пологою кривою розм'якшення, що дозволяє при короткочасному перевищенні температури служби зберегти стійкість кладки печі.

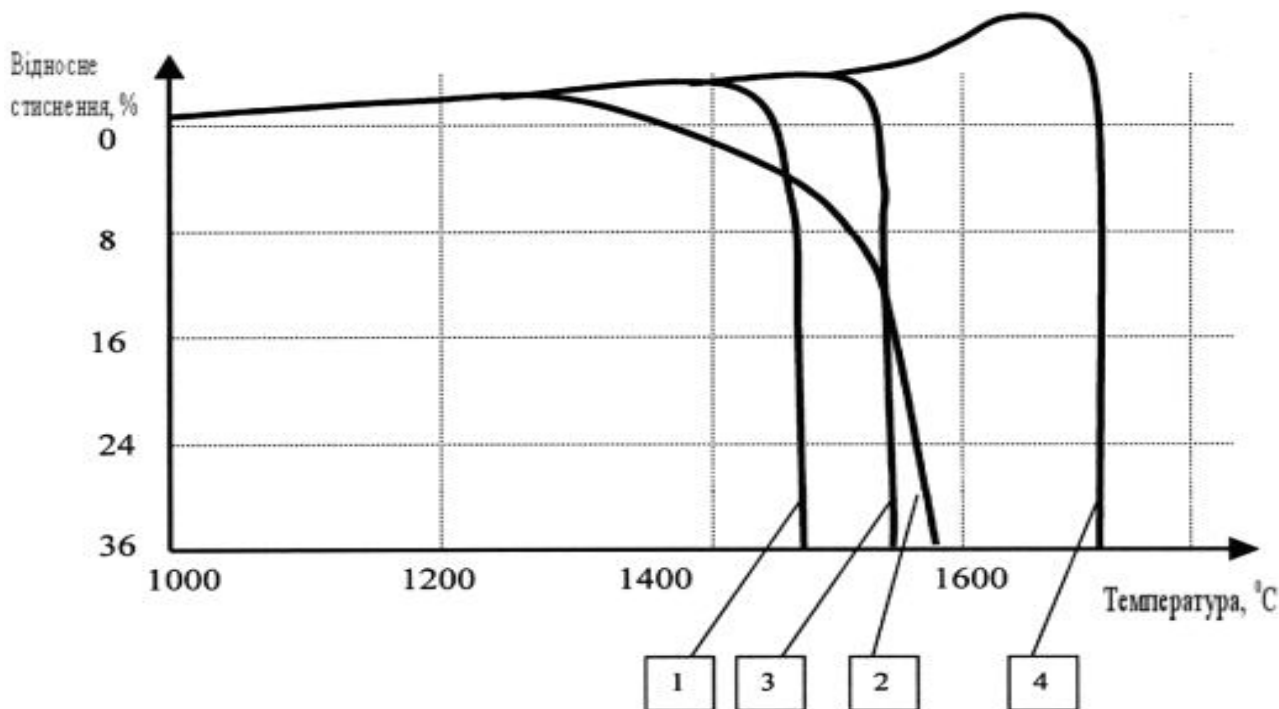


Рисунок 4.1 – Криві деформації різних вогнетривів під навантаженням:  
 1 – хроміт; 2 – шамот; 3 – магнезит; 4 – динас.

*Термостійкість вогнетривких матеріалів* – здатність протистояти різким змінам температури без руйнування. Термостійкість вогнетривів визначається двома методами. За першим методом проводять одностороннє нагрівання вироби при температурі гарячого кінця 1300 °C з витримкою протягом однієї години; холодний кінець вироби має кімнатну температуру. Потім виріб різко охолоджують в проточній воді, занурюючи гарячий кінець в воду на 50 мм. Термостійкість висловлюють числом теплзмін, які спричинили втрату маси виробу, що дорівнює 20 %.

За другим методом виготовляють кільце, яке нагрівають зсередини. Термостійкість висловлюють перепадом температур, при якому кільце зруйнується. Термостійкість визначається температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), механічною міцністю, теплопровідністю, теплоємністю матеріалів, їх фазовим складом. Наприклад, динасові вироби витримують 1–2 теплзмін, периклазові – 1–3, а шамотні – до 50 теплзмін.

*Сталість об'єму.* В процесі експлуатації вогнетривів при високих температурах відбувається поступова зміна їх фазового складу за рахунок перекристалізації, дифузійних процесів і додаткового спікання. Ці процеси супроводжуються незворотними змінами обсягу виробу внаслідок усадки або розширення в процесі служби.

Більшість вогнетривів характеризується додатковою усадкою, яка порушує щільність швів кладки стін або зводу скловарної печі. Збільшення обсягу в процесі служби характерно для динасу та пов'язане з перетворенням кварцу в тридиміт або кристобаліт. Значна зміна обсягу вогнетривкого виробу неприпустимо, так як це призводить до збільшення швів, порушення зв'язку між виробами і навіть руйнування кладки. Тому величина додаткового зростання або усадки нормується в залежності від виду та призначення виробу.

*Скlostійкістю* вогнетривких матеріалів називають їх здатність протистояти агресивному впливу компонентів шихти та склорозплаву. Від скlostійкості вогнетривів залежать термін служби скловарних печей і якість вироблюваного скла. Використовуються динамічні і статичні методи корозійних випробувань, які можна поділити на такі групи:

- статичне випробування зразків в тиглі з обмеженим обсягом скломаси при нерухомих зразках;
- статичне випробування Г-подібних зразків, поміщених в скловарну піч;
- динамічне випробування з обертанням зразків в скломасі;
- динамічне випробування з нерухомими зразками і обертанням тигля з скломасою;
- динамічне випробування з нерухомими зразками і примусовою циркуляцією склорозплаву.

При динамічних методах скlostійкість оцінюють у відсотках зменшення обсягу зразка після випробування. Під час статичного випробування швидкість руйнування характеризується зміною лінійних розмірів зразка. Часто проводять порівняльні випробування вогнетривких матеріалів різних марок, в такому випадку оцінюються відносні показники скlostійкості.

*Пористість* вогнетривів визначає їх стійкість до корозії, міцність і схильність до деформації. Характеризується показниками уявній пористості, які складають від нуля для плавлених виробів до 60–75 % у теплоізоляційних матеріалів.

*Електропровідність* вогнетривких матеріалів грає важливу роль при футеровці електричних печей. Велика частина вогнетривів, за винятком вуглецевих і карбідокремнієвих, при низьких температурах є діелектриками. При високих температурах з появою рідкої фази електропровідність вогнетривів істотно підвищується.

*Теплофізичні властивості* вогнетривких матеріалів, такі як *теплопровідність*, *теплоємність*, *ТКЛР*, є важливими показниками, що роблять великий вплив на ефективність роботи скловарної печі. Показники теплофізичних властивостей ряду вогнетривів наведені в таблиці 4.2.

У зв'язку з істотним впливом пористості матеріалів на показники ефективної теплопровідності вказані величини уявної щільності.

Таблиця 4.2 – Теплофізичні властивості вогнетривів

Вогнетривкі вироби	Теплопровідність, Вт/м·К, при температурі, °С			Теплоємність, кДж/кг·К, при температурі, °С			Щільність, г/см <sup>3</sup>	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$
	20	500	1000	20	500	1000		
Шамотні	1,16	1,34	1,51	0,83	1,0	1,08	2,0	4,6 – 6,0
Динасові	1,16	1,40	1,63	0,79	0,96	1,0	1,9	11,0 – 13,0
Периклазові	5,82	4,66	3,5	0,92	1,08	1,19	2,6	13,0 – 15,0
Корундові	29,1	10,04	5,82	0,83	1,0	1,08	9,2	8,0 – 8,8
Бакорові	–	3,95	3,7	1,33	2,4	2,95	3,7 – 4,0	6,0 – 7,5

*Теплопровідність* вогнетривких матеріалів має великий вплив на ефективність роботи скловарної печі. Вогнетривка кладка скловарних печей служить ізолятором тепла й повинна мати мінімальну теплопровідність. У тих випадках, коли нагрів відбувається через стінку тигля, вогнетривкий матеріал служить провідником тепла та тому повинен мати якомога більшу теплопровідність.

*Теплоємність* вогнетривких виробів є показником витрати тепла на нагрівання кладки печі та особливо важлива при розрахунку насадки регенераторів.

*Теплове розширення* (ТКЛР) вогнетривких матеріалів в теплотехнічних установках враховується шляхом створення в кладці спеціальних температурних швів.

### 4.3 Виробництво і основні види формованих вогнетривких матеріалів

Виробництво пресованих вогнетривів складається з наступних стадій:

1. Підготовка та обробка сировини (збагачення, роздроблення, помел, попереднє висушування або випалювання або послідовно всі ці операції);
2. Приготування формовочної маси (змішування вогнетривкої сировини із зв'язуючими (клеючими) речовинами з метою отримання пластичної маси придатної для формування (пресування) цегли-сирця);
3. Формування здійснюють на спеціальних формовочних пресах, а для виробів складної форми трамбуванням ручним способом;
4. Сушіння цегли-сирця (зі зменшенням вологи механічна міцність сирця підвищується, але разом з тим підвищується та його крихкість. Внаслідок

цього при сушінні в сирці залишають частку вологи щоб запобігти появі відбитості кутів і ребер цегли при її транспортуванні);

5. Випалювання (при випалюванні спочатку видаляється гігроскопічна волога, потім починаючи з 200 °С починають розпадатись карбонати і гідрати, при нагріванні вище 800–1 000 °С в масі з'являються рідинні фази і починаються процеси перекристалізації компонентів вогнетриву, утворення нових кристалів більш стійких в порівнянні з вихідними). В результаті випалювання утворюється кристалічний зросток вогнетривкого компоненту, який надає виробу міцність при високих температурах.

#### 4.3.1. Алюмосилікатні вогнетриви

До алюмосилікатних вогнетривів належать вироби, що містять більш 30 %  $Al_2O_3$  та не більш 65 %  $SiO_2$ . В залежності від вмісту  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  алюмосилікатні вогнетриви поділяють на напівкислі (15–30%  $Al_2O_3$ ), шамотні (30–45 %  $Al_2O_3$ ) і високоглиноземисті (більш 45 %  $Al_2O_3$ ). Вироби, що містять від 46 до 65 %  $Al_2O_3$  називають силіманітовими; від 65 до 75% – мулітовими; від 75 до 90 % – мулітокорундовими і більш 90 % – корундовими. Виготовлення вогнетривів того, або іншого виду залежить від сировини, що використовується.

*Шамотні вогнетривкі вироби.* посідають перше місце у виробництві вогнетривів (65–70 % від усього обсягу). Їх широке поширення обумовлено доступністю і низькою вартістю, хорошою термічною стійкістю (до 50 теплзмін), невеликою усадкою при випалюванні. Дані вироби використовують для кладки басейнів ванних печей (донний брус), живильників, регенераторів, окремих елементів горшкових печей.

Одним з видів алюмосилікатної сировини для шамотних вогнетривів є вогнетривкі глини. Зазвичай вогнетривкі глини містять глинозему від 23 до 35 % і кремнезему від 50 до 70 %. Вогнетривкість глин визначається відсотковим вмістом каолініту  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , зі збільшенням якого вогнетривкість глин підвищується. Випалена глина називається шамотом.

При виробництві шамоту застосовують пластичний і напівсухий методи пресування. При першому способі виготовлення формовочна маса складається з 50–60 % шамоту та 40–50 % вогнетривкої глини. Вологість формовочної маси 16–25 %. Перемішану масу пресують у вигляді заготовочного безперервного бруса, який потім розрізають на брикети близькі за формою до готових виробів. Брикети допресовують під тиском 295–590 Н/см<sup>2</sup> (30–60 атм). При напівсухому методі пресування склад маси не міняється, але вологість її знижується до 7–9 % і пресування здійснюється під більшим тиском. Перевага

другого способу у тому, що усадка під час обпалу не більш 2–3 %. Вироби отримують більш міцними, щільними, термостійкими майже ідеальної форми.

Сирець, отриманий по одному із способів потім сушать і випалюють. Кінцева температура випалювання не перевищує 1 400 °С. Шамотні вироби містять від 30–45 %  $Al_2O_3$ .

Робочі властивості шамотних виробів:

- вогнетривкість  $t_{\text{вогн}} = 1\ 580\text{--}1\ 730\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- температура початку руйнування  $t_{\text{п.р.}} = 1\ 300\text{--}1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- гранична робоча температура  $t_{\text{роб.}} = 1\ 200\text{--}1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- пористість  $\Pi = 20\text{--}25\%$ ;
- термостійкість 50 теплоступнів.

Шамотні вогнетриви поділяють по вогнетривкості на три класи:

Марки шамоту загального призначення:

- 1) ША – шамот класу А, містить  $Al_2O_3$  – 38–40%,  $t_{\text{вогн}}$  не менш 1 730°С.
- 2) ШБ – шамот класу Б, містить  $Al_2O_3$  – 35–38%,  $t_{\text{вогн}}$  не менш 1 670°С.
- 3) ШВ – шамот класу В, містить  $Al_2O_3$  до 36%,  $t_{\text{вогн}} = 1\ 580^\circ\text{C}$ .

Марки шамоту специфічного призначення:

- цегла марок ШПД-39, ШПД-41, ШПД-43 (цегла доменна) – для кладки доменних печей;
- цегла марок ШКУ-32, ШКУ-37, ШКУ-39 (цегла ківшева) – для футеровки сталерозливних ковшів;
- цегла марок ШАВ, ШАВ-33, ШБВ-30 (цегла ваграночна) – для футеровки вагранок;
- цегла марок ШСП-32 (стопорні трубки, пробки та стакани) – для розливу сталі із ковша;
- цегла марок ШГСП (пробки та стакани шамотно-графітові) – для розливу сталі з ковша.

При тривалій службі в печах шамотні вогнетриви дають додаткову усадку, причому при температурах, що перевищують температуру їх випалу, кладка деформується і втрачає будівельну міцність.

*Високоглиноземисті вогнетривкі вироби.* З підвищенням вмісту  $Al_2O_3$  при випаленні утворюються муліт  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  і корунд  $Al_2O_3$ . Ці елементи вогнетривкого черепка підвищують його хімічну стійкість по відношенню до основних і кислих шлаків, вони ж визначають високі хімічні та механічні властивості вогнетривів (табл. 4.3). Особливістю виробництва високоглиноземистих виробів є необхідність тонкого подрібнення технічного глинозему до порошку < 60 мкм, що підвищує активну поверхню при спіканні  $Al_2O_3$ . Сполучним матеріалом служить глина, яка теж подрібнюється до частинок діаметром 0,5 мм.

Таблиця 4.3 – Склади та властивості алюмосилікатних вогнетривів

Вогнетриви	Вміст основних компонентів, %	Робоча температура, °С	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Поруватість, %	Додаткове зсідання, %
Полукислі	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15–28 SiO <sub>2</sub> 66–82	1300–1400	1,6–2,3	18–25	±(0–2)
Шамотні	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28–45 SiO <sub>2</sub> 51–66	1350–1450	2,5–2,7	15–20	±(0–2)
Шамотно-каолінові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40–45 SiO <sub>2</sub> 52–57	1450–1550	2,3–2,5	12–15	±(0–1)
Мулітові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60–75 SiO <sub>2</sub> 21–40	1500–1700	2,2–2,8	12–30	±(0–1)
Корундові	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 95–99	1700–1900	3,7–3,9	13–20	±(0–1)

### *Глиноземисті вогнетриви*

До глиноземистих вогнетривів відносять в першу чергу корундові вироби, які містять не менше 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Технологія виробництва керамічних корундових і мулітові вогнетривів не має принципових відмінностей.

Для деяких елементів кладки скловарних печей досить широко, особливо за кордоном, використовують спеціальні вогнетривкі матеріали, виготовлені ефективними методами керамічної технології (ізостатичне пресування, шлікерне і віброшлікерне лиття, гаряче пресування). Високоякісні вогнетриви отримують спіканням при температурах порядку 1 600 °С надзвичайно тонких реакційно-активних порошків без додавання сполучного. Формуються вироби методом ізостатичного пресування. Підготовка порошку вимагає великих витрат, тому спечені вогнетриви застосовуються тільки в місцях, що піддаються максимальному навантаженню. Такі вогнетриви практично не містять склофази, що обумовлює їх високу міцність і склостійкість.

За даною технологією випускаються корундові вогнетриви з 94–99,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> щільністю 3,3–3,8 г/см<sup>3</sup> і відкритою пористістю 0,5–11 %. Чистий глинозем спікається дуже важко, тому в сировинну масу додається невелика кількість SiO<sub>2</sub> і лужноземельних оксидів. Внаслідок цього при спіканні отримують склофазу, яка зменшує міцність під навантаженням таких вогнетривів.

Глиноземисті плавнелітні вогнетриви містять більше 92 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сировиною для виробництва вогнетривів служать боксити і технічний глинозем. Плавку шихти ведуть при температурі 1 960–2 100 °С.



### 4.3.2 Кремнеземисті вогнетриви

*Динас* – найбільш поширений кремнеземний вогнетрив, що містить не менше 93 % кремнезему (тут і далі хімічний склад зазначений в мас. %). Виготовляється по керамічній технології з природних кварцитів, що складаються з  $\beta$ -кварцу. Запаси кварцитового сировини в Україні для виробництва динасу практично необмежені.

При розробці технології виробництва динасу врахована властивість кремнезему переходити під впливом температури з однієї кристалічної модифікації в іншу з різкою зміною свого об'єму. Встановлено, що кремнезем, не змінюючи свого хімічного складу може існувати в семи різних кристалічних модифікаціях. При цьому різні кристалічні форми кремнезему відрізняються один від одного щільністю, коефіцієнтами розширення, світлопереломлювання і твердістю. Дані форми  $\text{SiO}_2$  отримали назви, відповідні кристалічним формам кремнезему, які зустрічається в природі: кварцу, тридиміту та кристобаліту. Протікають ці перетворення з великою швидкістю за схемами наведеними на рисунку 4.2.

1.  $\beta$  - кварц  $\Leftrightarrow$   $\alpha$  - кварц  
0-575°C      575-870°C
2.  $\gamma$  - трідіміт  $\Leftrightarrow$   $\beta$  - трідіміт  $\Leftrightarrow$   $\alpha$  - трідіміт  
0-117°C      117-163°C      163-1470°C
3.  $\beta$  - кристобаліт  $\Leftrightarrow$   $\alpha$  - кристобаліт  
0-180°C      180-270°C і вище

Рисунок 4.2 – Схема перетворень тридиміту

Технологічна схема виробництва динасу включає наступні стадії:

- дроблення кварцитів до шматків розміром 30–50 мм і помел до частинок розміром 3,0 – 0,088 мм;
- змішання динасової шихти, що складається з суміші зернистого і тонкомолотого кварциту, динасового бою, вапняного молока, сульфітно-спиртової бражки (відхід целюлозного виробництва) та інших добавок;
- напівсухе пресування при тиску близько 100 МПа;
- сушка до вологості 1,0–1,2 % і випал при температурі 1 430 °С з
- витримкою при максимальній температурі 30 ч.

Після пресування у динасових виробках міститься 8,5 % води. Для видалення води і підвищення міцності їх сушать в тунельних сушарках. При сушінні підтримується температура 150–300 °С У висушених виробках вміст води не повинен перевищувати 2 %. Після сушіння виробки випалюють.

Робочі властивості динасових виробів:

- вогнетривкість  $t_{\text{вогн}} = 1\ 690\text{--}1\ 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- температура початку руйнування  $t_{\text{п.р.}} = 1\ 640\text{--}1\ 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- гранична робоча температура  $t_{\text{роб.}} = 1\ 650\text{--}1\ 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- пористість  $\Pi = 20\text{--}25\ \%$ ;
- термостійкість  $\leq 4$  теплозмін.

За показниками якості розрізняють динасові вироби:

- 1) ДБУ – динасові вироби ущільнені ( $t_{\text{вогн}}$  не менш  $1\ 710\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- 2) ДО-1 – вироби динасові звичайні першої групи ( $t_{\text{вогн}}$  не менш  $1\ 710\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- 3) ДО-2 – вироби динасові звичайні другої групи ( $t_{\text{вогн}}$  не менш  $1\ 690\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

За призначенням розрізняють динасові вироби марок:

- 1) ДМ – для кладки мартенівських печей та інших теплових агрегатів;
- 2) ДН – для кладки нагрівачів печей та інших теплових агрегатів;
- 3) ДВ – для кладки насадок, стін, куполів, верха камери горіння, штуцерів

та повітряпроводів гарячого дуття.

Застосування динасу: склепіння і стіни печей (скловарних, мартенівських, коксових, електросталеплавильних); насадки регенераторів і кауперів у високотемпературних зонах (верхні ряди насадок з температурою більш  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); купола кауперів.

*Вогнетриви з плавненого кремнезему* – це непрозоре кварцове скло, що містить  $99,3\text{--}99,6\%$   $\text{SiO}_2$  та  $0,1\text{--}0,3\ \%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сировиною для його отримання є збагачені кварцові піски. Кварцовий брус отримують плавленням збагаченого кварцового піску в електричних печах опору навколо стрижневого нагрівача з графіту. При температурі  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в'язкість склоподібного кремнезему висока, а подальше підвищення температури веде до випаровування. Тому лиття розплаву кремнезему неможливо.

Формування виробів ведуть пресуванням високов'язкої скломаси після вилучення електрода. Вогнетриви за способом отримання називають плавленопресованими.

Вогнетривкий запас з плавненого кремнезему (судини, шибера, мішалки та ін.) Можуть бути отримані за керамічною технологією з подрібненого кварцового скла. Вироби з подрібненого кварцового скла формують шлікерного литтям, відцентровим формуванням, напівсухим пресуванням і обпалюють при температурі  $1\ 100\text{--}1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3.3 Цирконисті вогнетриви

Плавлено-литі бадделеїто-корундові вогнетриви («Бакор») є найбільш поширеним матеріалом для кладки басейнів скловарних печей і особливо відповідальних ділянок верхньої будови печі. Істотною відмінністю бадделеїто-корундових вогнетривів є їх висока склостійкість, вогнетривкість, міцність.

Використання плавлено-литих вогнетривів для кладки басейнів скловарних печей замість шамотних дозволило підвищити температуру варіння від 1 300 до 1 500–1 600 °С і, відповідно, істотно підвищити продуктивність печей.

Бадделеїто-корундові вогнетриви відносяться до системи  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ . Область найбільш поширених складів бакорових вогнетривів, що містять від 30 до 42 %  $ZrO_2$ , визначається положенням потрійної евтектики з температурою плавлення 1 765 °С.

Сировинними матеріалами для виробництва «Бакорів» є цирконовий концентрат, технічний глинозем, боксити, аліти.

Вогнетривкі плавлено-литих бадделеїто-корундові вироби для скловарних печей випускаються під маркою «Бакор»: БК-33, БК-37 і БК-41 з вмістом основного компонента (діоксиду цирконію) 33, 37 і 41 % відповідно. Крім плавлено-литих вогнетривів випускають формовані вогнетриви на основі електро-плавлених порошків наступних марок: БКТ – бадделеїто-корундові термостійкі і БКВ – бадделеїто-корундові віброформовані. З підвищенням вмісту  $ZrO_2$  збільшується корозійна стійкість «Бакорових» вогнетривів. Так, збільшення кількості  $ZrO_2$  від 33 до 41 % підвищує корозійну стійкість при температурі варіння в 1,3–1,5 рази. Одним з недоліків «Бакорів» є їх хімічна і мінералогічна неоднорідність. Концентрація  $ZrO_2$ , співвідношення кристалічної і склофази змінюються за обсягом бруса. Максимальний вміст склофази (до 20–25%) – в глибині бруса, так як кристалізація йде з поверхні. Найбільш тугоплавкий  $ZrO_2$  кристалізується швидше і накопичується в нижній зоні бруса. При цьому формується дрібнокристалічна зона з підвищеною щільністю. Внутрішні ділянки виливків з розплавом, збагаченим плавнями і домішками, тверднуть з формуванням крупнокристалічної зони з пустотами (раковинами).

Температура застосування електроплавлених бадделеїто-корундових вогнетривів становить 1 600–1 750 °С. Показники ТКЛР складають  $(6,0-7,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Бадделеїто-корундові вогнетриви характеризуються відсутністю проникною каналіної пористості, що виключає можливість просочення їх розплавом. Це багато в чому зумовлює їх високу корозійну стійкість в контакті зі скляними розплавами.

*Плавлено-литі хромалюмоцирконові вогнетриви* мають наступний хімічний склад, %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  27,0–45,0;  $\text{ZrO}_2$  26,0–32,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0–30,0;  $\text{SiO}_2$  12,5–15,5;  $\text{R}_2\text{O}$  1,0–1,5; домішки 1,0–2,6.

Хромалюмоцирконові вогнетриви марок ХАЦ-30 і ХАЦ-45 містять відповідно 30 і 45%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . У порівнянні з електроплавленими вогнетривами, що не містять  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , хромалюмоцирконові вогнетриви відрізняються значно більш високу корозійну стійкість, в тому числі в розплавах агресивних стекл. За даними фірми SEPR, порівняльна корозійна стійкість хромалюмоцирконового вогнетриву ER-2161 в 2,3–3 рази (в залежності від складу скла) перевищує корозійну стійкість бадделеїто-корундового вогнетриву ER-1711, що містить 41 %  $\text{ZrO}_2$ . Використання хромвмісних вогнетривів для кладки ділянок печі, найбільш схильних до корозії, а також бадделеїто-корундові вогнетривів з підвищеним вмістом  $\text{ZrO}_2$  дозволяє продовжити кампанію печі до 8 і більше років. Використаються такі вогнетриви при варінні малолужних і безлужних стекл, головним чином у виробництві скловолокна, де перевершують по корозійній стійкості традиційні бадделеїто-корундові в 5–7 разів.

#### 4.3.4 Магнезіальні вогнетриви

З групи магнезіальних вогнетривів в скловарних печах використовуються *периклазові, периклазохромітові, хромітопериклазові та форстеритові* вироби.

Для виробництва магнезіальних вогнетривів використовується обпалений природний магнезит  $\text{MgCO}_3$ .

Магнезіальні вироби – вогнетриви основного характеру, тому мають високу стійкість до лужних компонентів, випаровуються при варінні скла. Це визначає їх застосування для виготовлення насадок регенераторів.

*Периклазові вогнетриви* містять не менше 85 %  $\text{MgO}$ . Їх вогнетривкою основою служить периклаз. Основні добавки –  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При виробництві периклазових вогнетривів по керамічній технології формування виробів з подрібненого попередньо обпаленого магнезиту ведуть методом напівсухого пресування з випалюванням при температурі 1 600–1 750 °С.

Периклазові вогнетриви характеризуються великою різницею між вогнетривкістю (2 300 °С) і температурою деформації під навантаженням (1 550 °С), а також невеликим інтервалом деформації.

Вогнетриви мають високий коефіцієнт термічного розширення ( $(13–15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) і відносно невисоку теплопровідність, тому при різких

перепадах температур на виробках з'являються тріщини. Периклазові вироби чутливі до парам води: при взаємодії з ними MgO гідратується з утворенням Mg(OH)<sub>2</sub>.

Випускаються периклазові вироби марок П-91, П-90, П-89, що містять відповідно 91, 90 і 89 % MgO; CaO і SiO<sub>2</sub> не більше 4 %. Периклазові вироби характеризуються такими середніми показниками:

- вогнетривкість 2 300 °С;
- температура застосування, не менш 1 500 °С;
- межа міцності при стисненні, не менше 40 МПа;
- уявна пористість, 22–26 %;
- термостійкість, (повітряних тепло змін) 4 – 9.

Для виробництва виробів відповідального призначення застосовують плавлений периклаз, який отримують шляхом плавки в дугових електропечах спеченого периклазового порошку. Хімічний склад плавленого периклазу: 93–96 % MgO; не більше 0,5 % оксидів заліза; не більше 1 % SiO<sub>2</sub>. Властивості виробів з плавленого периклазу: температура деформації під навантаженням – 1 680–1 750 °С; уявна густина 3,5 г/см<sup>3</sup>; межа міцності при стисненні – 150 МПа; термостійкість – 20 теплоступнів; висока корозійна стійкість.

*Магнезійно-шпинелідні вогнетриви* в залежності від вмісту оксиду магнезю діляться на дві групи: хромітопериклазові з відносно низьким вмістом MgO (40–50 %) і високим Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15–35 %); периклазо-хромітові, що містять не менше 60 % MgO при низькому вмісті Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5–18 %). Такий поділ є досить умовним та іноді все вироби цього типу називаються хроміто-периклазовими.

Хромітопериклазові вироби характеризуються високою вогнетривкістю (не менше 1 900 °С) і термостійкістю, що становить 2–9 теплоступнів. Однак температура початку розм'якшення під навантаженням становить 1 450–1 550 °С, що обмежує область їх застосування.

*Форстеритові вогнетриви* – матеріали, в яких основним компонентом є форстерит Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (до 85 %). Інші мінерали (периклаз, магнезіоферрит) містяться в невеликій кількості. Сировиною для виробництва форстеритових вогнетривів служать магнезійно-силікатні породи – олівіни, серпентиніти, дуніти. Хімічний склад вогнетривких матеріалів, %: MgO – 50–65; SiO<sub>2</sub> – 20–45; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4–10; CaO – 1–2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1–8.

#### 4.3.5 Спеціальні вогнетриви

**Хромоксидні вогнетриви.** Висока температура плавлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , його дуже висока корозійна стійкість дозволяють вважати вогнетриви на основі оксиду хрому перспективним матеріалом для скляної промисловості.

Хромоксидні вогнетриви містять 92–96 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і 4 %  $\text{TiO}_2$ .

Формування виробляють методом шлікерного лиття або ізостатичного пресування з надтонких порошків. Вони характеризуються високою вогнетривкістю (більше 2 000 °С) і температурою служби (більше 1 750 °С). При нагріванні до 1 650 °С хромоксидні вогнетриви дають додаткову усадку 0,1–0,3%. Удавана щільність вогнетривів становить 4,0–4,6 г/см<sup>3</sup>, коефіцієнт теплопровідності – 2,28 Вт/м·К; ТКЛР –  $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Скlostійкість хромоксидних вогнетривів в 5 – 10 разів перевищує аналогічну характеристику всіх вогнетривких матеріалів, особливо при варінні скла алюмоборосилікатних стекол. Тому дані вогнетриви застосовують при кладці басейну печей у виробництві скловолокна. Не рекомендується використовувати хромоксидні вогнетриви в газовому просторі скловарної печі, так як це призводить до великої сублімації оксиду хрому, а також розтріскування блоків. Недоліком таких вогнетривів є низька термостійкість (1 – 3 теплозмін). Вогнетриви на основі оксиду хрому електричнопровідні, причому при нагріванні до температури 1 200 °С питомий електричний опір знижується майже в 1 000 разів. Особливістю застосування даних вогнетривів для кладки басейну скловарної печі є забарвлення скломаси в світло-зелений колір.

При кладці басейнів скловарних печей, призначених для варіння скла для скловолокна, використовуються хромоксидні вогнетриви марок ХОСУ і ХОРС. Вони мають такі характеристики: зміст  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – не менше 92,0 %; пористість відкрита – 18–24%; щільність здається – не менше 3,9–4,1 г/см<sup>3</sup>; межа міцності при стисненні – 120 МПа.

**Вогнетриви на основі оксиду олова** містять до 99 %  $\text{SnO}_2$ . Вони пролядан вищою, ніж Бакор, скlostійкістю (в 2 – 5 разів), високу електропровідність, тому відомі в першу чергу як матеріал електродів при електроварці стекол. На відміну від молібденових і графітових електродів не відновлюють в розплавах стекол оксиди свинцю, миш'яку та інші до металевого стану. Використовуються також в якості матеріалу вогнетривких тиглів і пічних брусів при варінні спеціальних стекол (легкоплавких), наприклад свинцевих. Відновлення  $\text{SnO}_2$  до  $\text{SnO}$  і випаровування при температурах понад 300 °С обмежує використання цього вогнетриву. Формування виконують методами шлікерного лиття та ізостатичного пресування.

## 4.4 Теплоізоляційні матеріали

Теплоізоляційними називають будівельні матеріали, що мають малу теплопровідність і здатні зберігати стабільні фізико-механічні і теплотехнічні властивості в умовах експлуатації. Теплоізоляційні матеріали характеризуються пористою будовою і, як наслідок цього, малою густиною (не більше  $600 \text{ кг/м}^3$ ).

### 4.4.1 Призначення і класифікація теплоізоляційних матеріалів

Теплоізоляційні матеріали, які застосовуються у футеровках теплових агрегатів мають наступні призначення:

1. Максимально можливе обмеження теплових втрат через футеровку в оточуюче середовище.

2. Зменшення матеріалоемності теплових установок (виходячи з умов техніки безпеки експлуатації печей при розрахунках товщини стін температуру їх зовнішньої поверхні футеровки на робочих місцях приймають не вище  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; при екранізації зовнішньої поверхні стін їх температура може бути підвищена до  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

3) Зменшення витрат тепла і часу, необхідних на розігрів стін печей до заданої технологічної температури. Теплоізоляційні матеріали, які мають менше значення коефіцієнту теплопровідності  $\lambda$ , а також меншу густину  $\rho$  і повну теплоємність  $c$  вигідно відрізняються від звичайних щільних вогнетривів. Для порівняння ізоляційної здатності цих матеріалів слід пам'ятати, що вогнетриви мають  $\lambda_0$  від 0,7 (у шамоту) до 6,15  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$  (у магнезиту), в той час як  $\lambda_0$  у теплоізоляційних матеріалів коливається в межах від 0,03 до 0,3  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ .

Теплоізоляційні матеріали класифікують за рядом ознак:

*За своїм походженням* їх поділяють на природні і штучні.

*За температурою застосування* теплоізоляційні матеріали поділяють на три групи:

– низькотемпературні, що не використовуються при нагріванні вище за  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

– середньотемпературні, які мають діапазон застосування  $900\text{--}1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

– високотемпературні – від  $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$  та вище.

*За формою й зовнішнім виглядом* розрізняють теплоізоляційні матеріали:

– штучні тверді (плити, шкарлупи, сегменти, цегли, циліндри);

– гнучкі (мати, шнури, джгути);

– пухкі й сипучі (вата, перлітовий пісок, спучений вермикуліт).

*Залежно від твердості (відносної деформації) виділяють:*

- матеріали м'які (М) – мінеральна й скляна вата, вата з каолінового й базальтового волокна;
- напівтверді (П) – плити зі шпательного скловолокна на синтетичному зв'язувачі та ін.;
- тверді (Ж) – плити з мінеральної вати на синтетичному зв'язуючому;
- підвищеній твердості (ПЖ);
- тверді (Т).

*За щільністю* теплоізоляційні матеріали ділять на марки: 15, 25, 35, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 (цифра відповідає об'ємній густині в кг/м<sup>3</sup>).

*По теплопровідності* теплоізоляційні матеріали розділяються на класи:

- А – низької теплопровідності до 0,06 Вт/(м·К);
- Б – середньої теплопровідності – від 0,06 Вт/(м·К) до 0,115 Вт/(м·К);
- В – підвищеної теплопровідності – від 0,115 Вт/(м·К) до 0,175 Вт/(м·К).

#### 4.4.2 Природні теплоізоляційні матеріали

В якості природних теплоізоляторів використовують азбест, перліт, діатоміт і трепел.

*Азбест* розповсюджений в природі у формі волокнистої маси. На базі азбесту виготовляють різноманітні ізоляційні матеріали: вату, войлок, картон, шнури, плити. При нагріванні вище 500 °С азбест внаслідок дегідратації розруйнується, перетворюючись у порошок. Плавиться він при температурі вище 1 500 °С.

*Перліт* – гірська порода вулканічного походження, яка після випалювання спучується і набуває об'єм у 10 разів більше, ніж до випалювання. При цьому утворюється перлітовий пісок високої пористості (розмір пор коливається від 0,5 до 10 мкм). Перлітовий пісок застосовується для виконання теплоізоляційного шару засипки між сталним кожухом і вогнетривкою кладкою, а також для виробництва перлітокерамічних та перлітоцементних виробів.

*Діатоміт* являє собою пористі осадові утворення з панцирів мікроводоростей (діатомій), які складаються в основному з аморфного кремнезему.

*Трепел* представляє собою нагромадження кремнеземистих скелетів радіолярій і губок. Діатоміт і трепел застосовують в сирому і випаленому стані у вигляді засипок і готових виробів. Вони витримують температуру до 900 °С.



Вироби випускаються трьох марок (по об'ємній густині): 500, 600 і 700 з відповідними значеннями коефіцієнтів теплопровідності  $\lambda_0 = 0,18; 0,21$  і  $0,27$  Вт/м<sup>°С</sup>. Механічна міцність таких виробів низька. Межа міцності при стисненні коливається від 60 до 150 Н/см<sup>3</sup>. ВАТ «Диатомовый комбинат» налагодив виробництво пінодіатомітової теплоізоляційної цегли КПД-400.

#### 4.4.3 Штучні теплоізоляційні матеріали

До штучних теплоізоляційних матеріалів зараховують мінеральну та скляну вату і вироби з них, вироби із спученого перліту, вермикуліту та базальтового волокна, високотемпературні легковагові і волокнисті вогнетриви.

*Мінеральна вата й вироби з неї.* Мінеральна вата – волокнистий теплоізоляційний матеріал, одержуваний із силікатних розплавів. Сировиною для її виробництва служать гірські породи (вапняки, мергелі, діорити та ін.), відходи металургійної промисловості (доменні й паливні шлаки) і промисловості будівельних матеріалів (бій глиняної й силікатної цегли). Мінеральна вата це пухкий матеріал, що складається з найтонших переплетених мінеральних волокон і невеликої кількості склоподібних включень (кульок, циліндриків та ін.) Залежно від густини мінеральна вата підрозділяється на марки 75, 100, 125 і 150. Вона вогнестійка, не гниє, малогігроскопічна й має низьку теплопровідність (0,04–0,05) Вт/(м·К).

*Скляна вата й вироби з неї.* Скляна вата це матеріал, що складається з безладно розташованих скляних волокон, отриманих з розплавленої сировини. Сировиною для виробництва скловати служить сировинна шахта для варіння скла (кварцовий пісок, кальцинована сода й сульфат натрію) або скляний бій. Скляне волокно значно більшої довжини, ніж волокна мінеральної вати й відрізняється більшою хімічною стійкістю й міцністю. Щільність скляної вати (75 – 125) кг/м<sup>3</sup>, теплопровідність (0,04–0,052) Вт/(м·К), гранична температура застосування скляної вати 450 °С. Зі скловолкна виробляють мати, плити, смуги й інші вироби, у тім числі ткани. Основні фізичні властивості перлітокерамічної цегли та спученого вермикуліту марки 150 наведені в таблицях 4.4 та 4.5.

*Базальтове волокно* – матеріал, що отримується з гірських базальтових порід в плавильних печах з наступним перетворенням у волокна без використання хімічних добавок. Пористість базальтового волокна може складати 70% і більше.

Таблиця 4.4 – Фізичні властивості перліту

Найменування показника	Показники для цегли	
Розмір, марка	450	550
Розмір (мм×мм×мм)	250×123×65	250×123×65
Густина, кг/м <sup>3</sup>	400–499	500–599
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,105–0,137	0,135–0,176
Міцність на стискання, не більше, МПа	1,0–1,5	1,5–2,0
Лінійна температурна усадка, % при температурі 900°С	2	2

Таблиця 4.5 – Фізичні властивості спученого вермікуліту марки 150

Найменування показника	Типові значення	
Температура використання, °С	Від –260 до +1100	
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К), при температурі:	25°С	0,6
	325°С	0,130
Об'ємна маса, не більше, кг/см <sup>3</sup>	150	

*Легковагові вогнетривкі вироби*, що застосовуються в якості теплоізоляторів, мають, як правило, більш високу теплопровідність у порівнянні з іншими теплоізоляційними матеріалами, але вони можуть надійно служити при високих температурах. Легковагові вогнетривкі вироби на відміну від щільних вогнетривів характеризуються суттєво зниженими шлакостійкістю, термостійкістю і міцністю. Тому вони не використовуються в якості робочих вогнетривів там, де на футеровку впливає розплав, мають місце значні температурні напруження або механічні навантаження. При відсутності зазначених впливів легковагові вогнетривкі вироби застосовуються в якості робочих вогнетривів (інколи під шаром захисного вогнетривкового покриття). Зазвичай при застосуванні легковагових вогнетривких виробів в якості теплоізоляторів вони укладаються на зовнішню поверхню робочого вогнетриву або між робочим вогнетривом і шаром більш ефективної теплової ізоляції у багатошарових обмурівках.

Для виробництва легковагових вогнетривів застосовують різні способи:

- 1) вигоряючих добавок;
- 2) пінокерамічний;
- 3) хімічний.

Для виробництва легковагових вогнетривів по першому способу в шихту вводять 30–35 % (по масі) домішок, які легко вигоряють при відпалюванні (тирсу, деревесне вугілля тощо). Висушують і випалюють вироби, як правило, за режимами, аналогічними тим, котрі застосовуються при виробництві

звичайних вогнетривів даного виду. В результаті отримують вироби густиною  $\rho = 1-1,3 \text{ г/см}^3$  і  $\lambda = 0,52 \text{ Вт/(м}^\circ\text{С)}$ . В теплоенергетиці широко застосовують легковагові шамотні, високоглиноземісті та динасові вогнетриви. Вищезазначені способи виробництва легковагових виробів придатні для отримання пористих виробів з магнезиту, форстериту, корунду та інших вогнетривів.

*Легковагові вогнетриви маркірують* в залежності від об'ємної маси. Наприклад, ШЛА-1,3, ДЛ-1,2, МКРЛ-0,5 тощо, де перші букви указують матеріал (шамотній, динасовий, мулітокремнеземісті), Л – легковаговий, а цифри – густину в  $\text{г/см}^3$ .

Кращими теплоізоляційними властивостями характеризуються вироби, здобуті хімічним або пінокерамічним способами. Густина таких виробів становить  $0,3-1,5 \text{ г/см}^3$ . Фізичні властивості легковагових шамотних вогнетривів та піношамотних виробів наведені в таблицях 4.6 та 4.7.

Таблиця 4.6 – Фізичні властивості шамотних легковагових вогнетривів

Назва показника		ШЛ-0,4	ШЛ-0,9	ШЛ-1,0
Удавана густина, $\text{г/см}^3$		0,4	0,9	1,0
Температура застосування, $^\circ\text{С}$		1 150	1 270	
Межа міцності на стискання, $\text{Н/мм}^2$ (МПа)		1,0	2,5	2,5
Теплопровідність, $\text{Вт/(мК)}$ , при температурі:	$(350 \pm 25) ^\circ\text{С}$	0,20	0,40	0,40
	$(650 \pm 25) ^\circ\text{С}$	0,25	0,50	0,50

Таблиця 4.7 – Фізичні властивості легковагових піношамотних виробів

Назва показника		ШЛ-0,4	ШЛ-0,6	ШЛ-0,8
Удавана густина, $\text{г/см}^3$		0,36	0,54	0,77
Межа міцності на стискання, МПа		2,1	2,8	10,3
Дод. усадка, % при випалі		0,1	0,5	0,3
при температурі, $^\circ\text{С}$		1 150	1 150	1 300
Коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт/(м}^\circ\text{К)}$ при температурі:	$(320 \pm 25) ^\circ\text{С}$	0,16	0,22	0,28
	$(650 \pm 25) ^\circ\text{С}$	0,19	0,28	0,35

*Волокнисті вогнетривкі теплоізоляції* отримують з різноманітної вогнетривкої сировини (після її розплавлення) у вигляді вати, вони мають звичайно дуже низький коефіцієнт теплопровідності. Це обумовлено їх високою пористістю й точечним характером контактів між волокнами.

Завдяки малій густині вони дозволяють зменшити загальну масу футеровок на 60 %. Футеровки пічних агрегатів з алюмосилікатних волокон у 2–3 рази тонші, а здатність акумулювати тепло у 10 разів менша у порівнянні із звичайними щільними вогнетривами. Застосування волокнистих теплоізоляцій

у промислових печах дозволяє зменшити їх матеріаломісткість у декілька разів та знизити витрати палива на 30–40 %. Нині найбільш доступні алюмосилікатні матеріали каолінового складу (50 %  $Al_2O_3$ , 50 %  $SiO_2$ ), які застосовують у вигляді каолінової вати з вогнетривкістю 1 850 °С, а також у вигляді готових виробів. Вітчизняне алюмосилікатне волокно має температуру застосування 1 100–1 260 °С. З вогнетривкої алюмосилікатної вати виготовляють рулонний матеріал, войлок, плити, бумагу і картон. Нижче наведені розміри таких ізоляційних матеріалів (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Розміри рулонних теплоізоляційних матеріалів

Матеріал	Довжина, мм	Ширина, мм	Товщина, мм
Рулонний	5000–10000	600–1400	20; 30; 40
Войлок	5000–10000	600–1400	20; 30; 40
Плити	600–700	400–500	30; 40; 50; 60
Бумага	–	500–1000	0,5; 1; 2
Картон	800–1200	500–800	3; 4; 5; 6; 7

Характеристика каолінового волокна і виробів на його основі регламентуються вимогами ГОСТ 23619-79. В залежності від групи і температури застосування волокнисті вогнетривкі теплоізоляційні матеріали поділяються на марки. Маркування волокнистих вогнетривких теплоізоляційних матеріалів і виробів наведено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Маркування волокнистих вогнетривких теплоізоляційних матеріалів і виробів

Марка	Характеристика	Температура застосування, °С (не вище)
Матеріали мулітокремнеземисті		
МКРВ	Вата	1 150
МКРР	Рулонний матеріал	1 150
МКРРХ-150	Хромовмісний рулонний матеріал	1 300
МКРВ-200	Войлок	1 150
Вироби мулітокремнеземисті		
МКРВХ-250	Хромомісткий войлок	1 300
МКРП-340	Плити на органічному зв'язуючому	1 150
МКРП-450	Плити на неорганічній зв'язці	1 150
МКРПХ-450	Хромомісткі плити	1 300
МКРБ-500	Папір	1 150
МКРК-500	Картон	1 150

Властивості та область застосування інших сучасних теплоізоляційних матеріалів, що використовується переважно в енергетиці наведено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Властивості і область застосування декотрих ефективних теплоізоляційних матеріалів

Вид матеріалу	Матеріал	Область застосування	Властивості			
			Густина, кг/м <sup>3</sup>	Теплопровідність		Температура застосування, Т, °С
				Т, °С	λ, Вт/ (м·К)	
1	2	3	4	5	6	7
Мати прошивні безобкладинкові (МТПБа)	супертонке базальтове волокно, прошите склониткою	Теплоізоляція: трубопроводів, тпромислових агрегатів та обладнання, котлів, котельних та ін.	не більше 45	25 125 300	не більше 0,033 0,047 0,078	750
Мати прошивні в обкладинці із склотканини (МТПМ)	надтонке базальтове волокно, прошите склониткою в оболонці з обох сторін із склотканини		не більше 50	25 125 300	не більше 1,5 0,033 0,047	450; 700
Плити жорсткі теплоізоляційні базальтові (ПЖТЗ)	надтонке базальтове волокно (зв'язувач – бентонітова глина)	Ізоляція котлів, котельних, резервуарів з холодною та гарячою водою	270	25 125 300	не більше 0,042 0,055 0,083	900
Картон базальтовий теплозунко-ізоляційний	м'який ТК-4	Котли автономного опалення, водогрійні, низького тиску; Електро-, газо- вакуумні та індукційні печі різного призначення. Теплоізоляція промислових установок, сушильних камер, котельень.	90	25 125 300	не більше 0,033 0,047 0,071	750
	жорсткий ТК-1		270	25 125 300	не більше 0,042 0,055 0,083	
Шнур базальтовий теплоізоляційний БТШ	серцевини із базальтового надтонкого волокна	Ізоляція труб і трубопроводів, промислових агрегатів й обладнання Теплова ізоляція промислового обладнання та ін.	120– 140	25 125 300	не більше 0,055 0,081 0,014	700

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6	7
Вермікулітові плити	спучений вермікулит із використанням неорганічного силікатного зв'язувача та жаростійких добавок	Кольорова металургія – футеровка катодних блоків електролізерів, індукційних печей, печей очистки, плавильного обладнання, ковшів, розливочних жолобів, тощо; Чорна металургія – коксові печі, рекуператори, мартенівські печі, процеси розливки металу.	600		0,10–0,11 0,14–0,16 0,19 0,23	1 100
Муліто-кремнеземний войлок МКРВ-200	Войлок із волокон муліто-кремнеземистого складу	Теплоізоляційна оболонка на ливарних формах та виливницях. З'ємні теплоізоляційні ковдри для парових та газових турбін	не більше 200	25 300 600	0,039 0,127 0,147	1 150
Муліто-кремнеземні плити теплоізоляційні МКРП-340	З вогнетривкого волокна муліто-кремнеземистого складу	Теплоізоляція термічних, нагрівальних печей всіх типів; колпакових печах та печах реформінгу, каталізу і повітрянагрівачів. В теплоенергетиці для футеровки котлів та печах газового нагріву, в якості термокомпенсаторних швів.	340	600	0,23	1 150

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Хоменко О. С. Хімічна технологія кераміки та вогнетривів / О. С. Хоменко, Я. І. Кольцова. – Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2014. – 192 с.
2. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики : учеб. пособие / Г. Д. Семченко. – Харьков : Гелиос, 2011. – 275 с.
3. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів прикладах і задачах : навч. посібник у 2 ч. / [О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко та ін.] ; за ред. М. І. Рищенко. – Харків : НТУ «ХП», 2013. – Ч. 2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. – 326 с.
4. Ящишин Й. М. Технологія скла: підручник у трьох частинах / Й. М. Ящишин. – Львів : Бескид Біт, 2004. – Ч. 2: Технологія скляної маси. – 250 с.
5. Ящишин Й. М. Технологія скла: підручник у трьох частинах / Й. М. Ящишин. – Львів : Бескид Біт, 2004. – Ч. 3: Технологія скляних виробів. – 416 с.
6. Технология эмали и защитных покрытий : учеб. пособие / [Л. Л. Брагина и др.] ; ред. : Л. Л. Брагина, А. П. Зубехин ; Харьков. Политех. ин-т ; нац. техн. ун-т ЮРГТУ (НПИ). – Харьков : НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
7. Химическая технология керамики : учебное пособие для вузов / [Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. – М. : ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011. – 496 с.
8. Практикум по технологии керамики : учебное пособие для вузов / [Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, А. С. Власов и др.]. – М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 334 с.



*Навчальне видання*

**ВОРОНОВ** Геннадій Костянтинович

**ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ОДЕРЖАННЯ  
ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для студентів для студентів I курсу денної форми навчання  
другого (магістерського) рівня вищої освіти  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

*За авторською редакцією*

Комп'ютерне верстання *Г. К. Воронов*

План 2020, поз. 46 Л.

---

Підп. до друку 12.05.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 7,0.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса : [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :

ДК № 5328 від 11.04.2017.