

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Химическая технология огнеупоров»**

Донецк
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Химическая технология огнеупоров»**

для обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры
прикладной экологии и охраны
окружающей среды
Протокол № 6 от 21.01.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО
на заседании Учебно-издательского
совета ДОННТУ
Протокол № 2 от 24.02.2021 г.

Донецк
2021

УДК 666.76(076)

М54

Составители:

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические рекомендации к лабораторным работам по дисциплине «Химическая технология огнеупоров» : для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех видов обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды»; сост.: Н.И. Беломеря, С.В. Горбатко. - Электрон. дан. - Донецк: ДОННТУ - 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader.

Методические рекомендации для проведения лабораторного практикума студентов разработаны с целью оказания помощи обучающимся в получении практических навыков по дисциплине «Химическая технология огнеупоров».

УДК 666.76(076)

Содержание

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ..	5
1.1. Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ..	5
1.2. Оформление отчета	5
2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	6
2.1. Определение воды затворения глины.....	7
2.2. Определение числа пластичности глин.....	9
2.3. Определение чувствительности глины к сушке	11
2.4. Определение усадки глины и керамических масс при сушке и обжиге	13
2.5. Определение температуры и интервала спекания глин.....	16
2.6. Определение огнеупорности материалов.....	18
2.7. Термическая стойкость	20
2.7.1. Определение термостойкости методам последовательных теплосмен.	22
2.7.2. Определение термической стойкости огнеупорных изделий.	22
2.7.3. Определение термической стойкости тонкокерамических изделий методом разрушающего температурного перепада.	24
2.8. Определение водопоглощения шамота	25
2.9. Определение содержания глины и выгорающей добавки при производстве легковесных изделий.....	27
2.10. Определение щелочности и связности динасовой массы	28
2.11. Определение шлакоустойчивости огнеупорных материалов	31
Перечень рекомендованной литературы	35

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Цель лабораторных работ по курсу "Химическая технология огнеупоров" – закрепление теоретических знаний по основам технологии изготовления керамических и огнеупорных материалов и изделий; приобретение навыков контроля и исследования основных, предусмотренных стандартами, физико-химических свойств сырья, полуфабрикатов, и готовой продукции и умения обрабатывать и анализировать полученные результаты.

1.1. Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ

К лабораторным работам студенты допускаются после прохождения первичного инструктажа на рабочем месте. Необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- подготовку сырьевых материалов (измельчение; рассев; смешение и др.) производить в местах, обеспечивающих пылеулавливание;

- движущиеся части механического и теплового оборудования должны быть надежно защищены сетчатыми или сплошными металлическими ограждениями;

- металлические части механического и теплового оборудования, которые вследствие повреждения изоляции электропроводов могут оказаться под электрическим напряжением опасной величины, следует надежно заземлять;

- с концентрированными растворами кислот и щелочей, с легколетучими веществами работать только в вытяжном шкафу;

- при нагревании растворов пользоваться посудой только из термостойкого стекла и фарфора;

- при извлечении горячих образцов из тепловой установки пользоваться рукавицами и специальными щипцами;

- содержать рабочее место в чистоте и порядке.

1.2. Оформление отчета

Отчёт о каждой работе составляется на стандартных листах форматом А4.

В нем должны быть указаны:

- дата выполнения работы;

- название;

- цель;

- краткие основные теоретические и технологические сведения о материале и процессах;

- краткое описание методики выполнения работы;

условия проведения эксперимента, схемы лабораторных приборов и установок;

результаты измерений и расчетов, оформленные в виде таблиц и графиков;

выводы по работе.

В выводах должны найти отражение качественные и количественные оценки свойств материалов, их соответствие стандарту по нормируемым показателям.

Все отчеты об отдельных лабораторных работах, выполненных в каждом семестре, брошюруются, составляется оглавление и оформляется титульный лист.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глинами называют дисперсную осадочную породу землистого вида, моно- или полиминерального состава, образующую с водой: пластическое тесто, способное сохранить приданную ему форму и превращаться после обжига в камень.

В составе глин различают глинистую и неглинистую части, органический материал, обменные воды и соли.

Глинистая часть глин представлена гидросиликатами алюминия слоистой структуры с общей формулой $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$. Выделяют следующие основные группы глинистых минералов: каолинитовую: (каолинит, диккит, натрит, галлуазит), монтмориллонитовую (монтмориллонит, бейделит, нонтронит и др.), гидросмодистую (иллит, глауконит и др.).

Большинство глин хорошо размокают в воде, но встречаются и неразмокающие глины - аргиллиты и глинистые, сланцы. Аргиллиты являются переходной породой между глинами и сланцами и представляют собой глины, затвердевшие в результате спрессования и дегидратации.

В зависимости от гранулометрического состава глинистые породы делятся на собственно глины, содержащие примерно: 50% частиц размером менее 0,01 мм, в том числе не менее 25% частиц размером менее 0,001 мм суглинки, содержащие 30-40% частиц размером менее 0,01 мм, в том числе 10-25% частиц размером менее 0,001 мм; лессы – рыхлые пористые породы, состоящие в основном из частиц размером 0,05-0,005 м.

По огнеупорности глины делятся на огнеупорные, (огнеупорность выше 1580°C), тугоплавкие (1350 - 1580°C) и легкоплавкие (ниже 1350°C).

По содержанию $Al_2O_3 + TiO_2$ в прокаленном виде глины делятся на высокоосновные (более 40%), основные (30-40%), полукислые (15-30%) и кислые (менее 15%).

Неглинистая часть глин представлена кварцем, половыми шпатами, слюдами, карбонатами, гипсом, рутилом пиритом и др.

Органические примеси окрашивают глины в серый цвет. Они чаще всего встречаются в виде гуминовых соединений, повышающих пластичность глин.

Глины являются основным сырьем в керамической промышленности. В производстве алюмосиликатных огнеупоров и тонкой керамики применяют каолины и огнеупорные глины содержащие малые количества примеси. В производстве кислотоупоров, плиток, керамических труб применяют тугоплавкие глины - каолинитовые или каолинито - гидросмолистые, не содержащие включений гипса, пирита и карбонатов. Для производства строительной керамики (кирпич, камни и блоки) используют легкоплавкие полиминеральные или гидросмолистые глины. Монтмориллонитовые глины вводят в состав фарфоровых и фаянсовых масс для повышения пластичности.

2.1. Определение воды затворения глины

Глинную массу получают путем замачивания глины водой, которая проникает в поры, вытисняет воздух и впитывается частичками глины. Происходит набухание. С увеличением количества воды глина переходит в пластичное состояние и приобретает необходимую для формования рабочую влажность. Состояние глиняной пластичной массы, при котором она под действием давления руки человека (0,1 - 0,2 МПа) способна изменять форму, не прилипая к рукам и металлу, называют нормальной формовочной (рабочей) консистенцией.

Количество воды, которое необходимо для придания керамической массе нормальной рабочей консистенции, называют формовочной влажностью. Следует различать абсолютную и относительную формовочную влажность. Абсолютная формовочная влажность, или вода затворения V_3 , показывает, какое количество воды необходимо добавить к абсолютно сухой глине (в процентах по массе) для получения пасты нормальной рабочей консистенции:

$$V_3 = 100 \cdot (m_v - m_c) / m_c,$$

где m_v – масса влажной навески глины нормальной консистенции, г;
 m_c – масса абсолютно сухой навески глины, г.

Относительная формовочная влажность, или полное водосодержание V_{II} – это все количество воды, содержащееся в массе нормальной консистенции, в процентах по массе глиняного теста, т.е.

$$V_{II} = 100 \cdot (m_v - m_c) / m_v$$

Зная формовочную влажность, можно рассчитывать необходимое количество воды, которое нужно добавить к материалу с известной

влажностью, чтобы получить нормальную рабочую консистенцию глиняного теста.

Оптимально подобранная формовочная влажность обеспечивает нормальную работу формовочных агрегатов и получение качественно сформованного сырья. Общее количество воды, содержащееся в рабочей массе, обычно выше для более дисперсных и малозапесоченных глин. Природа глинистых веществ также оказывает существенное влияние на величину формовочной влажности, например, у монтмориллонитовых глин она выше, чем у каолинитовых.

Методика определения

Для испытания берут около 100 г глины, измельченной и просеянной через сито 05, замачивают водой, добавляя ее небольшими порциями (вначале по 4-5 мл, а затем 1-2мл) при тщательном перемешивании массы до получения пластичного состояния. Из приготовленной массы вырезают 3 кусочка массой 15-20 г каждый, взвешивают на технических весах, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе до комнатной температуры навески вновь взвешивают и рассчитывают абсолютную и относительную влажность глиняной массы. Значения отдельных испытаний не должны отличаться от среднего по абсолютной величине более чем на 1%. В противном случае масса плохо приготовлена и определение следует повторить. Результаты испытаний заносят в таблицу.

Таблица 2.1 – Вода затворения глины

Наименование глины	Номер пробы	Масса пробы, г		Абсолютная влажность V_z , %	Относительная влажность $V_{п}$, %
		m_b	m_c		

По результатам испытаний делают выводы: сколько необходимо добавить воды к исследуемой глине для получения теста нормальной рабочей консистенции; сравнить, насколько больше или меньше требуется воды по отношению к другой глине и объяснить, почему.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под водой затворения?
2. Что такое нормальная рабочая влажность глиняного теста?
3. Что характеризует относительная и абсолютная влажность глиняного теста?
4. От каких факторов зависит вода затворения?

2.2. Определение числа пластичности глин

Пластичность – свойство твердых тел необратимо, деформироваться под действием механических нагрузок. Происходящая при этом деформация связана с разрывом некоторых межатомных связей и образованием новых. Под пластичностью затворенных водой глин принято понимать их способность принимать любую форму под действием внешних усилий без разрыва сплошности (образования трещин) и сохранять ее после снятия усилий.

Пластичность глинистых материалов зависит от их минерального состава, дисперсности, формы частиц и некоторых других показателей. Установлено, что с повышением дисперсности глинистых материалов их пластические свойства увеличиваются: особенно сильно при этом влияет на пластичность глин содержание частиц менее 0,5 мкм. Запесоченность глин способствует понижению их пластичности. Чем выше пластичность глинистых материалов, тем больше их водозатворение. При сушке высокопластичные глинистые материалы труднее отдают влагу, что приводит к увеличению сроков сушки. Усадка пластичных керамических масс при сушке выше, чем малопластичных. Связность и связующая способность, а также механическая прочность в высушенном состоянии высокопластичных глин имеют более высокое значение, чем малопластичных.

Для оценки пластичных свойств глин и керамических масс предложены различные методы. Наиболее распространена оценка пластичности глин по косвенным признакам, в частности по числу пластичности. По своей физической сущности этот метод основан на определении способности глины связывать воду. Чем пластичнее глина, тем шире интервал влажности, в котором она проявляет пластичность. Верхний предел влажности, при котором глина сохраняет пластические свойства, называют границей текучести W_T . При больших значениях влажности глиняная масса теряет способность сохранять форму – она течёт. Нижний предел влажности глины, обладающей пластическими свойствами, именуют границей раскатывания W_P . Ниже этого предела глина приобретает хрупкие свойства. Разность между влажностями «границы текучести» и «границы раскатывания» характеризует пластичность и называется числом пластичности P . Физическое значение числа пластичности заключается в том, что оно указывает пределы содержания воды, соответствующие пластическому состоянию глиняной массы.

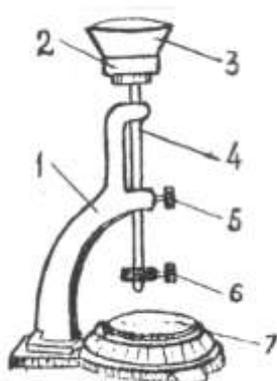
По значению числа пластичности глины классифицируют в соответствии с ГОСТ 9169-75 на 5 групп (в скобках указано число пластичности):

- высокопластичные (выше 25);
- среднепластичные (15-25);
- умеренно пластичные (7-15);
- малопластичные (3-7);

непластичные (не образуют пластичной массы).

Методика определения

В соответствии со стандартной методикой границу текучести (верхний предел пластичного состояния) определяют на приборе А.М.Васильева (рис. 2.1).



- 1 - станина;
- 2 - деревянный держатель;
- 3 - фарфоровая чаша;
- 4 - стержень;
- 5 - фиксирующий винт;
- 6 - фиксирующее кольцо;
- 7 - резиновая прокладка.

Рисунок 2.1 – Прибор Васильева для определения границы текучести

Для определения нижней границы текучести берут 100 г глины из средней пробы, высушивают до воздушно-сухого состояния, разбивают (но не растирают) в фарфоровой ступке и просеивают до полного прохождения через сито 0,5 мм. Просеянную глину в количестве 50 г помещают в фарфоровую чашку диаметром 95-100 мм, заливают дистиллированной водой, перемешивают шпателем до образования пластичного теста однородной консистенции и распределяют на дне чашки толщиной около 10 мм, а затем разрезают до дна специальным шпателем из нержавеющей стали по диаметру так, чтобы между двумя равными ее частями образовалась канавка шириной около 3 мм вверху и 1 мм внизу. Затем, чашку устанавливают на деревянный держатель прибора Васильева и закрепляют. Стержень прибора поднимают на высоту 75 мм и при помощи винта закрепляют в этом положении. Затем стержень освобождают, и он свободно падает на опорную плиту вместе с закрепленной на нем чашкой. Эту операцию повторяют трижды. Если после третьего падения стержня разрезанный пласт не соединится, то в массу вводят дополнительное количество воды (0,5-1,0 мл); пробу снова тщательно перемешивают и вновь разрезают шпателем. Если соединение пласта происходит после первого или второго падения, то в пробу добавляют сухую глину (0,5-1,0 г), массу снова перемешивают и испытание повторяют. Определение считается законченным при условии соединения пласта глиняного теста после третьего падения глиняного стержня.

Далее из чашки отбирают 3 лепешки глиняной массы примерно по 10 г каждая, помещают их в предварительно взвешенные фарфоровые чашки,

взвешивают и высушивают при температуре 105-110°C до постоянной массы. Абсолютную влажность $W_{абс}$ рассчитывают с точностью до 0,1% по формуле:

$$W_{абс} = (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0) 100,$$

где m_0, m_1, m_2 – масса соответственно пустой чаши, чашки с высушенной навеской и чашки с влажной навеской, г.

Для определения границы раскатывания (нижнего предела пластинного состояния к массе, оставшейся в чашке, добавляют немного (0,5-1,0 г) сухой глины, смесь тщательно перемешивают, переносят на толстое стекло и раскатывают вручную в жгут диаметром около 3 мм. Раскатывание следует вести, слегка нажимая на жгут, и не допускать его собраний по стеклу, до тех пор, пока тонкий жгут из подсыхающей массы не начнёт рассыпаться на отдельные кусочки длиной 3-10 мм. Эти кусочки собирают в предварительно взвешенную чашку и определяют их абсолютную влажность аналогично определению влажности границы текучести.

Число пластичности П

$$П = W_T - W_p$$

где W_T и W_p – абсолютные влажности массы, соответствующие границе текучести и границе раскатывания.

Запись результатов испытания выполняют в виде таблицы.

Таблица 2.2 – Определение числа пластичности

Определение влажности массы на границе	Номер чашки	Масса чашки, г			Абсолютная влажность $W_{абс}, \%$	Число пластичности П	Класс пластичности
		пустой m_0	с влажной массой m_2	с высушенной массой m_1			
Текучности							
Раскатывания							

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под пластичностью глиняного теста?
2. Какие факторы влияют на пластичность глиняной массы?
3. Как определяют верхний и нижний пределы пластичности?
4. Как классифицируются глины по пластичности?
5. О каких свойствах глины можно косвенно судить, зная ее пластичность?

2.3. Определение чувствительности глины к сушке

Отношение глин и масс на их основе к процессам сушка имеет первостепенное значение для технологии многих видов керамических изделий. Практически эти свойства необходимо учитывать особенно при пластическом способе формования, при выборе состава масс (комбинирование

глин, введение отошителей), условий их подготовки (пароподогрей, вакуумирование) и режимов сушки (температура, влажность, скорость движения теплоносителя, длительность процесса и т.д.).

Выбор и обеспечение рациональных режимов сушки представляют собой серьезную технологическую и теплотехническую задачи. Их приходится решать не только с учетом свойств массы, но также размеров и формы изделий, требований, предъявляемых к высушенному сырцу, и ряда других факторов.

Чувствительность глин к сушке определяется их трещиностойкостью в этом процессе. Появление трещин связано с напряжениями, возникающими в результате неодинаковой величины усадки по сечению и по поверхности изделия. Трещины образуются в тот момент, когда возникающие напряжения превосходят предел прочности материала.

Для определения чувствительности глин к сушке существует большое количество методов. Один из наиболее широко применяемых является способ, предложенный З.А. Носовой, которая установила, что на чувствительность глины к сушке существенно влияет пористость высушенного образца или объемное содержание воды пор в момент окончания усадки. С увеличением указанного объема пор отношение глины к сушке, как правило, улучшается, что по-видимому, связано с облегченным процессом удаления влаги (т.е. повышенной теплопроводностью) на заключительной стадии объемных изменений.

Установлено, что для ориентировочной оценки чувствительности глины к сушке можно принять отношение объемной воздушной усадки к истинной пористости образца в воздушно-сухом состоянии, названное коэффициентом чувствительности глин к сушке.

Коэффициент чувствительности глин к сушке $K_{\text{ч}}$

$$K_{\text{ч}} = \frac{V}{V_0 ((m_0 - m) / (V_0 - V) - 1)}$$

где V_0 и m_0 – соответственно объем, см^3 , и масса, г, свежесформованного образца;

V и m – то же образца в воздушно-сухом состоянии.

В зависимости от значения $K_{\text{ч}}$ глины можно разделить: на малочувствительные к сушке $K_{\text{ч}} \leq 1$; среднечувствительные $1 < K_{\text{ч}} < 1,5$; высокочувствительные $K_{\text{ч}} \geq 1,5$. По другим данным, границей между глинами высокочувствительными и среднечувствительными к сушке следует считать $K_{\text{ч}}=2$.

Методика определения

Значение $K_{\text{ч}}$ определяют на образцах, сформированных из массы с нормальной влажностью, размером $60 \times 30 \times 10$ или образцах другой формы, массой 30-40 г. Образец взвешивают на технических весах с точностью 0,01 г непосредственно после формования m_0 и после естественной сушки до

постоянной массы m . Объемы свежееотформованного V_0 и воздушно-сухого V образца определяют на объемомере любой конструкции, которая обеспечивает точность измерения до $0,05 \text{ см}^3$. В данном случае объем образца будет определяться по вытесненному объему керосина в объемомере. Перед определением объема высушенного образца его необходимо насытить керосином. За истинный показатель коэффициента чувствительности глин к сушке принимают среднее значение трех параллельных определений.

Результаты испытаний записывают в таблицу.

Таблица 2.3 – Определение коэффициента чувствительности глин к сушке по З.А.Носовой

Наименование глины	Масса образца, г		$(m_0 - m)$, г	Объем образца, см^3		$V_0 - V$, см^3	$K_{\text{ч}}$
	влажного, m_0	сухого, m		влажного, V_0	сухого, V		

По результатам определения в выводах указывают, к какому классу относится испытанная глина.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под чувствительностью глин к сушке?
2. От чего зависит чувствительность глин к сушке?
3. Какие методы оценки чувствительности глин к сушке вы знаете?
4. Как классифицируются глины по степени чувствительности к сушке?

2.4. Определение усадки глины и керамических масс при сушке и обжиге

Волной особенностью увлажненных глин, каолинов и керамических масс на их основе является существенное уменьшение объема, происходящее при удалении влаги в результате сушки. Это явление называют воздушной усадкой. Изменение размеров керамических изделий при их высушивании происходит в результате сближения глинистых частиц под действием сил капиллярного давления, осмотического давления и межмолекулярного притяжения, развивающихся по мере испарения расположенных между ними водных пленок. Важную роль в усадке играет также уменьшение собственного объема частиц глинистых материалов, содержащих межплоскостную воду (монтмориллонитовые глины). Усадка изделий происходит до определенного предела, пока глинистые частицы не придут во взаимное соприкосновение. Дальнейшее удаление влаги, обычно начиная с влажности 8 - 13 %, происходит за счет испарения ее из капилляров, пор и других промежутков. Объемное изменение при удалении так называемой «воды пор» отсутствует.

При обжиге керамических изделий происходят более глубокие химико-физические процессы, которые обуславливают образование и соотношение новых фаз, размер, форму и взаимное расположение структурных элементов,

изменение массы и объема керамического тела. Изменение размеров изделия, наблюдающееся при обжиге керамики, носит название огневой усадки.

Знание воздушной и огневой усадок позволяет оценить поведение их в процессах сушки и обжига с точки зрения появления трещин, коробления и других дефектов. Определение усадки необходимо также для установления размеров свежесформованного сырца, после сушки и обжига которого получается готовое изделие заданного размера.

Методика определения воздушной усадки

Линейную воздушную относительную усадку U_B количественно выражают изменением размеров керамического образца в процентах от его начальной длины.

$$U_B = ((l_0 - l_1)/l_0) \cdot 100 \%,$$

где: l_0 – длина свежесформованного образца;

l_1 – длина образца после сушки.

Усадочные явления в глинистых материалах зависят от их состава и свойств, например, монтмориллонитовые глины имеют большую усадку, чем каолинитовые; высоко- и среднепластичные глины имеют линейную усадку более 10 %, умеренно пластичные – от 6 до 10 %, мало- и не пластичные – менее 6 %. Условия сушки также могут оказывать влияние на величину усадки. Так, при медленной сушке в естественных условиях изменение размеров образцов будет больше, чем при искусственной сушке со сравнительно быстрым подъемом температуры.

В интервале, где происходят усадочные явления, длина образца линейно зависит от его влажности. Следовательно, величина усушки для одной и той же глины будет определяться начальной влажностью образца. Поэтому для получения сравнимых результатов важно, чтобы исходная влажность образцов была одинаковой и соответствовала нормальной формовочной.

Воздушную усадку глинистых масс определяет на свежесформованных образцах размером 60x30x10 мм (ГОСТ 21216-2014). На свежесформованных образцах острыми концами штангенциркуля ставят метки (расстояние между метками должно составлять 50 мм), располагаемые по диагоналям. Глубина вдавливания концов штангенциркуля 2-3 мм. После естественной сушки на воздухе их досушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C не менее 1 ч. На высушенных образцах измеряют штангенциркулем расстояние между каждой парой меток с точностью не менее 0,05 мм. Результаты измерений записывают в таблицу.

Образцы из высокопластичных чувствительных к сушке глин могут деформироваться, в процессе сушки усадка в разных направлениях образца может оказаться и неодинаковой. Поэтому при подсчете средней величины воздушной усадки результаты измерений сильно деформированных образцов следует отбрасывать. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,3 %.

Методика определения огневой и полной усадок

Огневую усадку выражают в процентах от длины свежесформованного образца

$$Y_{ог} = ((l_1 - l_2)/l_0) \cdot 100,$$

где: l_0 , l_1 , l_2 – длина образца свежесформованного, после сушки, обжига соответственно, мм.

Огневая усадка различных глин при обжиге колеблется от 2 до 8 %, а в отдельных случаях достигает 13-15 %. Примеси песка в глинах сильно снижает огневую усадку, а иногда могут дать рост изделия. Наличие в составе глинистых материалов оксидов щелочных металлов, железа, дающих легкоплавкие эвтектики, способствуют повышению огневой усадки. С ростом температуры обжига усадка обычно возрастает, но до определенного предела, после которого образцы могут увеличиваться в объеме в результате вспучивания, происходящего при обжиге. По характеру изменения огневой усадки в зависимости от температуры обжига можно судить о спекаемости керамического сырья. Поэтому определение огневой усадки можно совмещать с оценкой спекаемости глинистых масс.

Огневую усадку определяют на тех же образцах, которые использовали для определения воздушной усадки. Высушенные образцы обжигают при 5-8 различных температурах с интервалом в 50°C. Образцы легкоплавких глин обжигают в пределах 950-1150°C, образцы тугоплавких и огнеупорных глин – при 1050-1400°C. Верхний предел температуры обжига устанавливают по достижении пережога (вспучивание, деформация образцов, остекловывание их поверхности и т. д.). Образцы обжигают в лабораторной электрической печи в шамотных капсулах или на поду печи, посыпанном глиноземом. Подъем температуры обычно должен составлять 3°C. При конечной температуре образцы выдерживают в течение 30 мин и, не извлекая из печи, охлаждают до комнатной температуры. Дефектные образцы (вспученные, покоробленные) отбрасывают. На годных образцах штангенциркулем определяют расстояние между метками, результаты замеров заносят в таблицу и рассчитывают огневую усадку.

Полная (общая) усадка представляет собой сумму воздушной и огневой усадок

$$Y_{общ} = Y_{В} + Y_{ог}$$

Таблица 2.4 – Результаты определения усадки

Наименование глины	Номер образца	Расстояние между метками мм, после			Усадка, %		
		формования, l_0	сушки, l_1	обжига, l_2	воздушная, $Y_{В}$	огневая, $Y_{ог}$	полная, $Y_{общ}$

По результатам определения усадки делают выводы.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под воздушной и огневой усадками?
2. Чем обусловлены воздушная и огневая усадки?
3. Для каких целей необходимо знать усадку?
4. Как определить воздушную, огневую и общую усадки?

2.5. Определение температуры и интервала спекания глин

Обжиг керамических материалов является заключительной и решающей технологической стадией, определяющей весь комплекс физико-химических свойств керамических изделий.

Самый важный процесс при обжиге – спекание материала, в результате которого изделия обычно уплотняются и упрочняются. Чаще всего процесс спекания оценивают по изменению плотности обжигаемого материала. Спекшимися считают материалы, достигшие в процессе обжига определенного минимального водопоглощения (открытой пористости). Значение допускаемого водопоглощения для спекшихся материалов зависит от назначения и требований, предъявляемых к соответствующим изделиям. Так, материалы некоторых видов технической керамики считаются спекшимися при водопоглощении не более 0,02-0,03 %, а огнеупоры и ряд изделий строительной керамики - при открытой пористости до 5 %.

Температура, при которой достигается требуемая открытая пористость керамического черепка, называется температурой спекания.

При дальнейшем повышении температуры обжига в некотором интервале водопоглощение керамического черепка существенно не меняется, но при завышенной температуре оно начинает увеличиваться.

Наблюдается деформация изделия, появление на поверхности пузырей, оплавление углов и заметная потеря формы. Такая температура считается температурой пережога. Разность температур от начала спекания (температуры спекания) до начала вспучивания считают интервалом спекания.

Спекание глинистых материалов может происходить при различных температурах, в зависимости от этого глины классифицируют по ГОСТ 9169-2021 на 3 группы:

- низкотемпературного (с температурой спекания до 1100°C);
- среднетемпературного (от 1100 до 1300°C);
- высокотемпературного спекания (свыше 1300°C).

По степени спекания глины также подразделяют на 3 группы:

- сильноспекающиеся (способные при обжиге давать черепок без признаков пережога с водопоглощением до 2 % не менее чем в двух температурных точках с интервалом 50°C);
- среднеспекающиеся (обеспечивающие возможность получения в этом же температурном интервале черепка без признаков пережога с водопоглощением 2-5 %);

– низкоспекающиеся (не способные давать спекшийся черепок с водопоглощением не более 5 % в указанном выше интервале температур).

Температурный интервал спекания обуславливается в первую очередь химико-минералогическими составами глин. Так, оксид алюминия увеличивает температуру начала и интервал спекания, а оксид кальция, напротив, резко снижает эти показатели. Оксиды щелочных металлов уменьшают температуру начала спекания и способствуют расширению интервала спекшегося состояния. Каолинитовые глины, как правило, имеют более высокий интервал спекания и спекшегося состояния, чем монтмориллонитовые. Запесоченность глин довольно резко снижает, их интервал спекания. Интервал спекания легкоплавких глин 50-100°C, огнеупорных – до 400°C.

Методика выполнения работы

Измельченную и просеянную через сито 05 глину затворяют водой до получения пластичной массы и тщательно перемешивают. Из полученной массы формируют 25-30 образцов размером 60x30x10(15) мм. Образцы высушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу и обжигают в печи при температурах 900-1150°C для легкоплавких глин и 1050-1400°C и выше с интервалом 50°C. При каждой температуре обжигают по 3 образца. На образцах, обожженных при разных температурах, определяют водопоглощение.

Результаты записывают в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Определение температуры спекания

Глина	Температура обжига, °C	Номер образца	Масса образца, г		Водопоглощение, %		Внешний вид образца
			обожженного	насыщенного водой	каждого образца	среднее для каждой температуры	

По полученным данным строят кривую спекания в координатах «водопоглощение – температура обжига». За температуру спекшегося состояния принимают температуру, при которой значение водопоглощения становится ниже 5 %. Температурой пережога считают такую, при которой водопоглощение начинает увеличиваться. Разницу между ними принимают за интервал спекаемости.

В выводах отражают температуру спекания, интервал спекания и пригодность глины для производства того или иного вида керамических изделий.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под температурой и интервалом спекания?
2. Как классифицируются глины по температуре и степени спекания?
3. Какие факторы оказывают влияние на температуру и интервал спекания глин?

4. Как готовят образцы для определения температуры и интервала спекания?

2.6 Определение огнеупорности материалов

Согласно ГОСТ 4069-2020 огнеупорностью называют свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. В зависимости от огнеупорности все материалы делятся на легкоплавкие (огнеупорность ниже 1300 °С), тугоплавкие (огнеупорность в пределах 1300-1580 °С), огнеупорные (1580-2000 °С), высокоогнеупорные (выше 2000 °С). Для легкоплавких и тугоплавких материалов огнеупорность не нормируют и обычно не определяют. “

Огнеупорность материала определяют как температуру деформации (температуру падения) образца-пироскопа (или пироскопического конуса) определённых размеров при определенных условиях нагрева. Метод определения огнеупорности заключается в сравнении температуры падения образцов-пироскопов, изготовленных из испытуемого материала, и контрольных пироскопов, температура падения которых известна. Контрольные пироскопы (ПК) большого и малого форматов изготавливают из смеси каолина, кварца, глинозёма и полевого шпата в виде усечённых треугольных пирамид установленных ГОСТ 21739-2019 размеров. Каждый пироскоп имеет свой номер, соответствующий температуре его падения (например, № 163 соответствует температуре падения 1630 °С). Падением ПК считается момент, когда вершина пироскопа при деформации коснётся основания подставки. Огнеупорность материала обозначают номером того пироскопа, который падает при данной температуре нагрева одновременно с падением пироскопа из испытуемого материала. На показатель огнеупорности влияют многочисленные факторы, зависящие как от свойств испытуемого материала (химический и гранулометрический состав), так и от условий испытания (скорость нагревания, распределение температур в зоне нагревания, газовой среды в печи), поэтому для получения сходимых результатов при определении огнеупорности материала необходимо при приготовлении образцов контролировать степень дисперсности испытуемого материала, а при испытаниях придерживаться строго определенной скорости подъема температуры.

Методика определения

Определение огнеупорности ведут в приборе, состоящем из электрической криптоловой печи (рис.2.2), в жаровую трубу которой вводят столик-подставку с образцами-пироскопами и контрольными пироскопами. Печь 1 включается в электросеть через автотрансформатор, что позволяет регулировать Скорость подъема температуры в печи. Прибор имеет механизм, состоящий из каретки 3 и редуктора 4 для введения и извлечения из печи столика-подставки 2 с образцами из зоны наивысшей температуры печи и

вращения образцов (подставки) со скоростью 3 об/мин для более равномерного прогрева пироскопов.

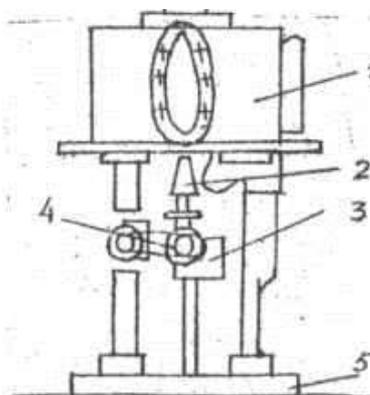
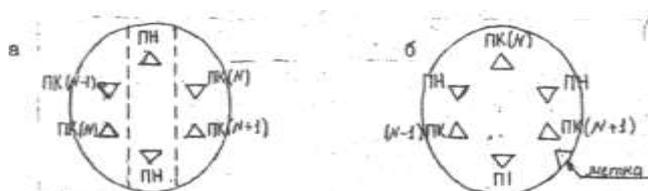


Рисунок 2.2. Прибор для определения огнеупорности

Для определения огнеупорности используют пироскопы малого формата высотой 30 мм и сторонами нижнего основания 8 мм, верхнего 2 мм. Отбор и изготовление проб производят по ГОСТ 2642.0-2014. Для определения огнеупорности материала или сырья отбирают среднюю пробу массой не менее 200 г, размером частиц не более 2 мм. Материал для испытания готовых изделий берут из середины рассеянного на дне половинки изделия. Пробу измельчают для прохождения через сетки №.05 по ГОСТ 6613-86, перемешивают, сокращают квартованием до 50-60 г и снова измельчают до прохождения через сетки № 02. От просеянной на сетки № 02 пробы квартованием отбирают 10-15 г материала для формирования образцов-пироскопов в специальной металлической форме.

Исследуемые образцы и контрольные пироскопы устанавливают в соответствии со схемой, приведенной на рис.2.3, на заранее изготовленной подставке из высокоогнеупорной корундовой массы.



а – при исследованиях; б – при паспортизации систематически выпускаемой продукции;

ПН – пироскопы из испытываемого материала;

ПК – контрольные пироскопы; № – номер пироскопа ПК

Рисунок 2.3 Размещение пироскопов на подставке:

Пироскопы устанавливают в гнезде подставки таким образом, чтобы наклон короткого ребра пироскопа к плоскости подставки составлял $82 \pm 1^\circ$.

Для этого используют специальный шаблон. Перед испытанием подставки пироскопы высушивают в сушильном шкафу при температуре 110-135°С. Для проведения испытания подставки с пироскопами располагают на столике-подставке 2 прибора (рис. 2.2) и передвижением каретки 3 осторожно вводят в жаровую трубу криптоловой печи 1, предварительно разогретую до температуры 1000 °С, и включают привод вращения редуктора.

До 1500 °С подъем температуры производят со скоростью 2,5-5,0°С/мин.

Подъем температуры контролируется оптическим пирометром. Наблюдение за поведением пироскопов ведут через отверстие в крышке жаровой трубы с использованием затемненных очков, испытание заканчивают, когда вершины ПИ коснутся основания подставки. По номеру упавшего одновременно с испытуемым образцом ПК определяют огнеупорность материала. В процессе испытания температуры замеряют через 10 мин, а в момент падения пироскопов – через 5 мин. Падение ПИ и ПК должно происходить от центра подставки по радиусам. По результатам испытания делают вывод, к какой группе относится материал.

Результаты определения огнеупорности записывают в табл. 2.6.

Таблица 2.6 Результаты определения огнеупорности

Испытуемый материал	Номер образца	Время от начала испытания		Режим нагрева печи		Температура, °С		Примечания (последовательность падения пироскопов)
		ч	мин	напряжение, В	сила тока, А			

Вопросы для самопроверки

1. Что такое огнеупорность?
2. Какие факторы влияют на огнеупорность материала?
3. Как производят отбор проб для испытания?
4. Как готовят образцы-пироскопы для испытания?
5. Что такое пироскоп контрольный?
6. Как устроен прибор для определения огнеупорности?
7. Как следует располагать ПК и ПИ на подставке?
8. Как производят определение огнеупорности материала?
9. Каким образом следует записать результаты испытания?

2.7. Термическая стойкость

Под термической стойкостью (сопротивление термическому удару) понимается свойство изделий выдерживать, не разрушаясь, воздействие термических напряжений. Термостойкость керамических, в особенности огнеупорных изделий, – один из важнейших качественных показателей, во многих случаях, определяющих возможность их применения в конкретных

условиях службы. Зависит термостойкость не только от физико-химических и термомеханических свойств, но и от формы, размеров изделий и условий их нагрева и охлаждения. Это не позволяет выработать универсальный критерий термической стойкости и единую методику ее определения.

Разрушение керамических материалов под влиянием резких изменений температуры вызывается термическими напряжениями, которые могут быть разрывающими, сжимающими, сдвигающими в зависимости от размера и формы изделий и условий их нагрева и охлаждения. Влияние термических напряжений в различного рода материалах зависит от величины этих напряжений, их распределения по объему изделий и продолжительности действия, а также от таких свойств материала, как пластичность, которая оказывает существенное влияние на термостойкость при высоких температурах.

Для оценки значений возникающих термических напряжений в изделиях простой формы с несложным распределением температуры пользуются определенными методами расчета. В большинстве случаев количественной мерой сопротивления термическим напряжениям считают максимальную разность температур между определенными изотермическими поверхностями, при которой происходит разрушение тела в определенных условиях теплопередачи. При разрушении значение возникающих термических напряжений равно пределу прочности материала. В общем виде значение максимальной разности температур, приводящее к разрушению изделий, определяется произведением двух показателей - сопротивления термическому напряжению R и фактора формы S :

$$\Delta t_{max} = RS$$

Сопротивление термическому напряжению рассчитывают по уравнению

$$R = \frac{\sigma_p(1 - \mu)}{E\alpha}$$

где σ_p – прочность материала на разрыв. МПа; μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости. ГПа; α – температурный коэффициент линейного расширения, $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Величина R зависит от условий нагрева или охлаждения и основных свойств материалов. При малых скоростях нагрева или охлаждения большое влияние на термостойкость оказывает теплопроводность. В этом случае используют фактор $R' = R\lambda$. Фактор формы S учитывает зависимость возникающих термических напряжений от формы и размеров изделия.

Термическая стойкость в диапазоне высоких температур повышается благодаря возникновению в материалах определенной пластичности.

2.7.1 Определение термостойкости методам последовательных теплосмен.

На практике широко используют прямые экспериментальные методы определения термической стойкости, которые предусматривают, как правило, попеременное нагревание и охлаждение образцов (методы теплосмен). Эти виды испытаний, характеризующие термостойкость по растрескиванию или разрушению образцов под влиянием резких колебаний температуры, служат для условной сравнительной оценки различных материалов по термической стойкости, определенной в идентичных условиях.

Методы теплосмен заключаются в том, что исследуемые образцы определенных размеров нагревают до заданной температуры, извлекают из печи и охлаждают в проточной воде или струей холодного воздуха, или при комнатной температуре на какой-либо подставке. Обычно образцы нагревают до 800-850 или 1300 °С и реже – выше. Критерием термической стойкости в этих условиях служит число теплосмен, приводящее к образованию трещин на образцах или их разрушению (например, потери образцами 20 % массы). Для нагрева образцов используют в основном печи с нагревателями из карбида кремния.

Метод теплосмен применяют для определения термической стойкости огнеупоров зернистого строения и, в частности, для промышленных огнеупорных материалов.

2.7.2 Определение термической стойкости огнеупорных изделий.

Настоящий метод устанавливает определение термической стойкости обожженных, не взаимодействующих с водой огнеупорных изделий с общей пористостью менее 45 %. Метод состоит в определении числа теплосмен, которые может выдержать изделие до потери 20 % первоначальной массы при нагревании торцевой его части при 1300 °С с последующим охлаждением в проточной воде.

Образцами для испытаний служат изделия, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда размерами 230x114x(65x90) или 250x124x(65x90) мм. Допускается испытывать клиновые изделия с размерами 230x114x(30x90) и 250x124x(30x90) мм.

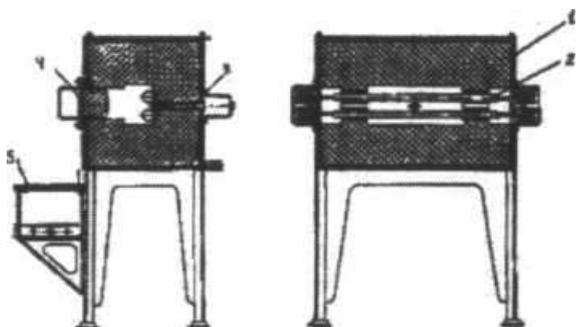
Из изделий, имеющих другую форму и размеры более указанных, вырезают прямоугольные образцы размерами 230x114x65 или 250x124x65 мм.

Отклонения от линейных размеров образцов из изделий одной марки допускаются не более ± 4 мм. Изделия, которые по своей конфигурации не пригодны для изготовления из них образцов размером 230x114x65 мм (например, трубки) или с толщиной стенки менее 50 мм, по этому методу не испытывают.

Перед испытанием образцы высушивают при 110-130 °С и взвешивают с погрешностью до 5 г. Нагревают образцы в специальной электрической печи

с нагревателями из карбида кремния (рис. 2.4), рассчитанной на одновременное испытание трех-пяти кирпичей нормального размера. Образцы на 50 мм вводят в рабочее пространство печи, предварительно разогретое до 1300 °С. торцом к задней стенке. Все зазоры между образцами, а также между ними и стенками загрузочного отверстия печи необходимо закладывать легковесными шамотными вкладышами и асбестом. Снизившуюся при введении образцов температуру в течение 10-20 мин снова поднимают до 1300 °С и выдерживают образцы при этой температуре в течение 10 мин. Колебания температуры в процессе выдержки образцов допускаются в пределах ± 10 °С. Термопару устанавливают в печи между образцами и карбидкремниевыми нагревателями на высоте середины образцов и на расстоянии 10 мм от их концов, введенных в печь.

После нагревания образцы извлекают из печи и опускают нагретым концом в специальный бак с проточной водой (температура воды 5-25 °С) на глубину 50 мм. охлаждают в течение 5 мин. затем вынимают из воды и выдерживают 5-10 мин на воздухе. Во время охлаждения образцов загрузочное отверстие печи должно быть закрыто. Нагрев и охлаждение повторяют до потери 20 % массы образца. Для обеспечения одинаковых условий испытания после каждой теплосмены меняют места расположения образцов в печи.



1 – корпус печи; 2 – нагреватели из SiC; 3 – термопара; 4 – кассета с образцами; 5 – металлическая плита

Рисунок 2.4 Печь для испытания огнеупоров на термостойкость при температуре до 1300 °С

После каждой теплосмены остывшие образцы осматривают и отмечают появление трещин, потерю массы и характер разрушения (выкрашивание или отколы материала). Результаты испытаний выражают в целых теплосменах, которые выдержал образец до потери 20 % первоначальной массы. Теплосмена, в которой потеря массы превысила 20 %, в счет выдержанных теплосмен не включается. Показателем термостойкости считается среднее арифметическое результатов испытаний всех пяти образцов.

Условное обозначение термостойкости нормального или близкого к нему образца, испытанного при 1300 °С и выдержавшего, например, 10 теплосмен: $R_{тс, \text{возд. } 1300} = 10$. Результаты испытаний записывают в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Материал	Размеры образца, мм	Номер образца	Число теплосмен до			Общая потеря массы, %	Характер разрушения	Примечание
			Появления трещин	Начала потерь	20 % потери массы			

2.7.3 Определение термической стойкости тонкокерамических изделий методом разрушающего температурного перепада.

Термическую стойкость тонкокерамических, в том числе глазурованных изделий (фарфор, фаянс, стеатит и некоторые другие), а также стекла определяют по появлению цека на глазурном слое или трещин на теле изделия под влиянием резкой смены температур. В данном случае критерием термической стойкости является максимальная разность между температурой тела до охлаждения и температурой охлаждающей среды, приводящая к разрушению глазури или керамического тела.

Испытуемые образцы в виде пластин или балочек небольшого размера (например, 5x5x50 мм) помещают в электрическую печь, нагретую до 100 °С, и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин. Затем образцы быстро вынимают из печи и погружают в холодную проточную воду с температурой 12-20 °С. Для более надежного определения трещин охлаждение образцов желательно проводить в воде, подкрашенной чернилами или фуксином. Охлажденные образцы тщательно осматривают и при отсутствии цека глазури или видимых невооруженным глазом повреждений снова помещают в печь и выдерживают в течение 20 мин при 125 °С, затем снова охлаждают в воде. Испытание с последующим повышением температуры нагрева продолжают до тех пор, пока не появятся трещины на образцах или цек на глазури. Температуру каждого последующего нагрева повышают на 25 °С. В некоторых случаях при проведении таких испытаний каждый раз при повышении температуры нагрева используют образцы, не подвергавшиеся термоудару. Это позволяет получить более правильную оценку поведения материала, но требует большего числа образцов.

Разрушение глазурованных образцов начинается обычно с глазурного покрытия, трещины на котором образуются при разности температур испытания 150-300 °С. На неглазурованных фарфоровых изделиях трещины обычно появляются при температуре около 400 °С. Глазури для фаянса, имеющие меньшее сродство с керамическим телом чем фарфоровые, разрушаются обычно при меньшей разности температур.

Испытание проводят параллельно на пяти образцах, результаты записывают в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Номер образца	Номер теплосмены	Температура нагрева, °С	Результаты внешнего осмотра образцов
---------------	------------------	-------------------------	--------------------------------------

Термическую стойкость керамических электротехнических изделий определяют путем осуществления последовательных циклов - нагрева образцов в электропечи с выдержкой 30 мин при заданной температуре и резкого охлаждения их в воде в течение 15 мин. Время переноса образцов из печи в воду должно быть не более 5 с.

Испытания проводят на образцах в виде цилиндров диаметром и высотой 25 мм неглазурованных или глазурованных по цилиндрической поверхности. Число образцов должно быть не менее шести. При первом цикле в печи устанавливают температуру на 100 °С выше температуры охлаждающей воды. После охлаждения образцы вынимают из воды, подсушивают и проверяют наличие в них трещин. Для большей точности образцы после подсушки окрашивают в спиртовом растворе фуксина.

Образцы без трещин подвергают повторному циклу нагрева и охлаждения. При каждом новом цикле разность температур между нагревом и охлаждением увеличивают на 10 °С. Циклы продолжают до появления трещин на всех испытываемых образцах.

За величину термической стойкости принимают среднее значение разрушающих перепадов температур для отдельных образцов с округлением до 5 °С в сторону меньшего значения. Допускается выражать термическую стойкость в виде самой низкой разницы температур, при которой появились первые трещины на двух или более образцах. Ошибка в определении разрушающего перепада не должна превышать 5 %. Результаты записывают в табл. 2.8.

2.8 Определение водопоглощения шамота

Шамот готовят путем обжига глины. Критерием качества шамота служит его водопоглощение, величина которого зависит от степени спекания обжигаемого материала. У качественного шамота водопоглощение должно быть менее 5%, у особо качественного менее 2% (в зернах 2-3 мм). Водопоглощение шамота зависит от свойств глины, состава, дисперсности, температуры обжига и способа подготовки глины.

На степень спекания глин при получении из них шамота, следовательно, и на водопоглощение шамота, прежде всего оказывает влияние химико-минералогический состав глин. Примеси, образующие при обжиге жидкую фазу, в частности оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, способствуют спеканию. Монотермитовые глины спекаются лучше, чем каолиновые; чистые каолины обычно являются трудноспекающимися. Длительное мокрое измельчение каолина, увеличивающее его дисперсацию,

снижает его температуру спекания на 50 °С. Углистые глины плохо спекаются, так как выгорающий при 800...900 °С тонкодисперсный уголь образует поры, не закрывающиеся при обжиге.

Обжиг глины при оптимальных температурах имеет большое значение для достижения требуемой величины водопоглощения шамота. При спекании огнеупорных глин при повышении температуры наблюдается сначала уменьшение пористости до некоторого минимального значения (достигаемого при температурах спекания), а затем - увеличение (при температуре пережога).

Установлено, что температура и степень спекания глинистого сырья зависят также от способа предварительной подготовки материала. Некоторые глины лучше обжигать в естественном виде. Однако глины и каолины, рассыпающиеся при обжиге и образующие в печи большое количество пылевидных фракций, для уменьшения пылеуноса целесообразно брикетировать перед обжигом. Брикет может быть изготовлен пластическим способом (на пресс-вальцах, в ленточном прессе) или полусухим прессованием. Брикет полусухого прессования спекается хуже.

Методика выполнения работы

Пробу для определения водопоглощения отбирают от кусков шамота, выходящего из печи, или от порошка (после помола).

В кусках не должно быть видимых трещин. Отобранные куски взвешивают (навеска 100-200 г) и нагревают на электрической плитке (на противне) в течение 5 мин. погружают затем в кипящую воду на 45 мин, после чего охлаждают и взвешивают. Водопоглощение В %, определяют по формуле

$$B = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \cdot 100$$

где m_0 и m_1 – масса кусков шамота соответственно до и после насыщения водой, г.

Если водопоглощение шамота определяют после помола, то для испытания отсеивают зерна крупнее 2-3 мм.

Пробу нагревают на металлическом противне и сушат в сушильном шкафу при 105-110 °С в течении 1ч 20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (навеска около 100 г). Навеску помещают в небольшой мешочек из плотной материи, который вместе с пробой постепенно опускают в горячую воду и кипятят около 1ч 20мин. После кипячения зерна шамота из мешочка переносят на глянцевую бумагу или стекло и взвешивают, водопоглощение вычисляют так же, как и в первом случае.

Вопросы для самопроверки

1. Каким показателем оценивают качество шамота?
2. Какая величина водопоглощения у качественно обожженного шамота?
3. Какие факторы влияют на величину водопоглощения шамота?
4. Как экспериментально определить водопоглощение шамота?

2.9 Определение содержания глины и выгорающей добавки при производстве легковесных изделий

Одним из способов получения легковесных огнеупоров является производство легковесов с использованием выгорающих добавок. В качестве выгорающих добавок чаще других применяют древесные опилки – отходы деревообрабатывающего производства. Древесные опилки являются дешевым продуктом, легче других добавок выгорают при обжиге изделий. Они сильно отощают массу, уменьшают ее связность и повышают упругость. Эти отрицательные свойства опилок ограничивают содержание их в массе (до 25%). Перед введением в массу опилки измельчают (на молотковой дробилке) до содержания фракции 0...3 мм в количестве 92-97%.

Шамотные легковесы с использованием древесных опилок формируют способом пластического формования. В массу для получения шамотных легковесов вводят шамот (обычный и специальный пористый) в количестве 15-25% с предельной крупностью зерен 2-3 мм. Глину вводят в шихту в количестве 30-40%. Глина имеет то же значение, что и в производстве обычных шамотных изделий. Влажность массы составляет 25-35%.

В качестве выгорающих добавок могут применяться: лигнин (тонкодисперсный порошок, отход бумажного производства), антрацит и коксик (позволяют получить легковесные изделия по схеме полусухого прессования).

Шамотные легковесы, полученные по способу выгорающих добавок из опилок, имеют кажущуюся плотность 1.0-1.3 г/см³; с применением лигнина – 0.8-1.0 г/см³. При применении в качестве выгорающей добавки целлюлозы или специальных высокопористых выгорающих заполнителей (например пенополистирола - сыпучего материала насыпной массой 20-50 г/л, зольностью 0.01%) кажущаяся плотность снижается до 0.4 г/см³. Способом выгорающих добавок можно, кроме шамотных, получить диансовые, корундовые и другие легковесы.

Методика выполнения работы

Отбирают 40-50 г массы и высушивают методом ускоренной сушки. Затем от сухой пробы отвешивают на аналитических весах 5 г в тарированный фарфоровый тигель и прокаливают 30 мин при 900 °С в электрической муфельной печи. После охлаждения тигель с прокаленной навеской взвешивают и вычисляют потери при прокаливании ($\Delta M_{\text{прк}}$, %) массы

$$\Delta M_{\text{прк}} = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100$$

где m , m_1 – масса пробы соответственно до и после прокаливания, г.

Для определения количества органической добавки (опилок) отвешивают 25 г сухой пробы и промывают на сите № 008 до полного удаления глины и мелкого шамота. Промытый на сите остаток высушивают,

переносят в фарфоровый тигель, взвешивают и определяют количество добавки (опилок). Затем этот остаток прокаливают 20 мин в электрической муфельной печи при 900-1000 °С. После охлаждения тигель с прокаленной навеской снова взвешивают на аналитических весах.

Потери при прокаливании промытой и высушенной массы ($\Delta M_{\text{пк1}}$, %) вычисляют по формуле

$$\Delta M_{\text{пк1}} = \frac{(m - m_1)}{m_2} \cdot 100$$

где m – масса промытого и высушенного остатка до прокаливания, г;

m_1 – масса остатка после прокаливания, г;

m_2 – масса навески высушенной пробы до прокаливания, г.

Содержание глины в пробе (M , %) вычисляют по формуле

$$M = \frac{(\Delta M_{\text{прк}} - \Delta M_{\text{прк1}})}{\Delta M_{\text{прк2}}} \cdot 100$$

где $\Delta M_{\text{прк2}}$ – потери при прокаливании глины, вводимой в шихту, %.

В тех случаях, когда в качестве выгорающей добавки применяют лигнин, коксик, термоантрацит или другие органические вещества с частицами размером меньше 0.08 мм, описанный выше способ не применяют.

Когда в качестве выгорающей добавки берут коксик или термоантрацит, для ускоренного их выгорания (при определении потерь при прокаливании) через печь пропускают воздух со скоростью 2-3 пузырька в 1 с.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды выгорающих добавок применяют в производстве легковесов?
2. Какое содержание отдельных компонентов в массе для производства шамотного легковеса?
3. Какие потери при прокаливании нужно определить экспериментально, чтобы можно было рассчитать содержание глины и выгорающей добавки в массе?

2.10 Определение щелочности и связности динасовой массы

При изготовлении динасовых огнеупоров в динасовую массу вводят минерализующие и клеящие добавки. Минерализаторы применяют для ускорения перерождения кварца в тридимит и кристобалит, а также для воздействия на процессы минералообразования в желаемом направлении.

Наиболее распространенным минерализатором является известь, вводимая в массу в виде известкового молока. Содержание извести (CaO) в

абсолютно сухой динасовой массе называют щелочностью. Щелочность масс для металлургического динаса составляет обычно 1.8 - 2.3 %, для коксового - 2.2-2.6 %. В массу высокоплотного высококремнеземистого динаса вводят 0.2 - 0.3 % СаО.

Особенность извести как добавки заключается в том, что она, являясь в процессе обжига минерализатором, до обжига в сырце служит связующим веществом. Однако связывание зерен кварцита происходит медленно, и достаточное упрочнение сырца происходит уже после сушки. Поэтому с целью повышения прочности свежесформованного сырца в массу вводят дополнительно клеящие органические добавки, выгорающие при обжиге (лигносульфонат технический). Клеящие добавки вводят в массу в количестве 0.5 — 1.0 % (по сухому веществу).

На связность динасовых масс влияет продолжительность обработки масс на бегунах, во время которой происходит максимальная гомогенизация и уплотнение массы. Масса приобретает некоторую пластичность в результате взаимодействия кремнезема с гидроксидом кальция и водой с образованием гидросиликатов кальция, которые находятся в коллоидном и аморфном состоянии и придают массе пластичность.

На прочность свежесформованного сырца влияет также влажность динасовой массы; целесообразно придавать массе максимальную влажность, допустимую по условиям прессования. Обычно она составляет 5.8 ± 0.5 %. Кроме того, прочность сырца обуславливается величиной прессового давления. Динас прессуют на механических или гидравлических прессах под давлением 25 - 100 МПа. Качество прессования контролируют по кажущейся плотности сырца, которая должна быть не ниже 2.25 г/см^3 .

Методика выполнения работы

Определения щелочности

Для определения щелочности пробы обрабатывают соляной кислотой и оттитровывают избыток кислоты щелочью.

Навеску массы 10 г переносят в коническую колбу, прибавляют 10 мл 1,0 н. НСl, прибавляют горячую воду и подогревают в течение 8-10 мин до 80°C (не доводя до кипения). После охлаждения отфильтровывают твердый остаток, промывают его водой и фильтраты титруют 1,0 н. NaOH в присутствии метилоранжевого индикатора.

Если обратное титрование (1,0 н. NaOH) проводить, не отфильтровывая остаток, то присутствие твердого остатка скрадывает изменение цвета и поглощает индикатор, вследствие чего при титровании приходится его добавлять. Поэтому отфильтровывание остатка следует считать обязательным. Операция фильтрования и промывания длится не более 1 мин.

В параллельной пробе определяют влажность.

Если титрованные растворы были взяты точно нормальными, то расчет ведут по формуле

$$\text{Щ} = \frac{(a - b) \cdot 0.028 \cdot 100}{c \cdot (100 - W_{\text{отн}})}$$

где Щ – щелочность, %

a – количество прибавленной 1,0 н. HCl, мл;

b – количество 1,0 н. NaOH, израсходованного на нейтрализацию, мл;

c – масса влажной навески, г;

$W_{\text{отн}}$ – относительная влажность навески, %.

Определение связности

Связность динасовых масс оценивают количественно прочностью на изгиб. Вследствие небольших величин сопротивления масс изгибу в качестве разрушающей нагрузки используют вес испытываемого образца.

Из массы на лабораторном копре формируют брусок размером 100x30x30мм, который укладывают на металлический стол с отшлифованной поверхностью. После этого бруску сообщают равномерное поступательное движение по горизонтальной плоскости стола до тех пор, пока свешивающаяся часть бруска, выйдя за края стола, не обломится. По весу обломившейся части определяют предел прочности при изгибе по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{30 \cdot P^2 \cdot l}{a \cdot q \cdot h^2}$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе, Н/см²;

a – ширина бруска, см;

l – общая длина бруска, см;

h – высота бруска, см;

q – общий вес бруска, Н;

P – вес отломившейся части, Н.

Предел прочности при изгибе динасовых масс колеблется в интервале 1-3 Н/см². Масса хорошего качества должна сжиматься в комок, который при надавливании двумя пальцами не должен рассыпаться на мелочь, а лишь ломаться на 2-3 части. Излом массы должен иметь однородную структуру.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под щелочностью динасовой массы?
2. Для чего вводят известь в динасовую массу?
3. Как определить щелочность динасовой массы?
4. Чем обусловлена связность динасовой массы?
5. Как рассчитать предел прочности при изгибе для бруска, сформованного из динасовой массы?

2.11 Определение шлакоустойчивости огнеупорных материалов

Шлакоразъедание является сложным физико-химическим процессом взаимодействия при высоких температурах расплавов шлаков с огнеупорным материалом, в результате которого огнеупор разрушается. Стойкость огнеупора против разрушающего воздействия активных шлаков называется шлакоустойчивостью.

Процесс взаимодействия огнеупоров со шлаками включает в себя смачивание, растекание, пропитку, растворение, химические реакции, эрозию и т.д. Шлакоразъедание является чаще всего результатом химического взаимодействия шлака с огнеупорным материалом (коррозии) и одновременно механического истирания шлаком поверхности огнеупорного материала при его движении (эрозии). Обычно коррозия и эрозия протекают одновременно, но в зависимости от условий того или иного технологического процесса какой-либо вид разрушающего воздействия преобладает. Например, в электросталеплавильных печах доля эрозии в общем износе составляет до 50%. Эрозия интенсифицирует химическое взаимодействие шлака с огнеупором, поскольку происходит обнажение новой поверхности огнеупора при смывании движущимся шлаком образующихся продуктов взаимодействия шлака с огнеупором. Если движение шлака незначительно или отсутствует, то образующаяся на поверхности пленка, насыщенная растворенным в шлаке огнеупором, замедляет весь процесс шлакоразъедания. Таким образом, шлакоразъедание при статическом и динамическом состоянии шлака может существенно различаться.

При растворении огнеупора в расплавленном шлаке скорость его растворения подчиняется закону Нернста:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{D}{\sigma} \cdot S \cdot (C_n - C_t)$$

Однако пользоваться этой формулой не всегда возможно, поскольку значение коэффициента диффузии D для конкретных видов огнеупора и шлака не всегда известно.

Для рассмотрения процесса шлакоразъедания более удобна видоизмененная формула, в которой коэффициент диффузии выражен через температуру и вязкость шлака и в которой учитывается большое количество факторов, определяющих процесс

$$\frac{dC}{dT} = \frac{R}{6\pi N} \cdot \frac{S \cdot T}{r \cdot \eta \cdot \sigma} \cdot (C_n - C_t)$$

где dC/dT – скорость изменения концентрации огнеупора в шлаке;

R – газовая постоянная;

N – число Авогадро;

S – поверхность огнеупора, смоченного расплавленным шлаком;

T – абсолютная температура в °К;
 η – вязкость шлака;
 r – радиус диффундирующих частиц огнеупора;
 C_n – концентрация насыщения шлака растворившимся огнеупором при данной температуре;
 C_t – концентрация огнеупора через некоторое время;
 σ – толщина диффузного слоя, то есть пленки шлака на огнеупоре, в которой концентрация падает от C_n до $C=0$.

Из формулы следует, что скорость шлакообразования зависит:

а) от поверхности взаимодействия шлака с огнеупором, т.е. от структуры материала и его пористости, причем при пористости $20 \pm 8 \%$ значительно большее влияние на разъедание огнеупоров шлаками оказывает характеристика пор, их строение и размер, чем величина пористости;

б) от температуры, при которой происходит взаимодействие; причем температура является основным фактором, ускоряющим процесс шлакоразъедания, поскольку одновременно с повышением температуры снижается вязкость (η) и, как правило, увеличивается концентрация насыщения шлака огнеупором (C_n);

в) от химико-минералогического состава огнеупора и шлака, определяющего величину насыщения шлака растворившимся огнеупором (C_n) и вязкость шлака (η);

г) от вязкости шлака;

д) от толщины диффузного слоя.

Качественно шлакоустойчивость огнеупоров описывается следующими правилами. Химический характер огнеупора и особенно его связки должен соответствовать основности шлака.

Динасовые и шамотные изделия образуют с оксидами железа наиболее легкоплавкие смеси. Высокоглиноземистые изделия следуют за динасовыми и шамотными, а периклазовые изделия дают с оксидами железа высокоогнеупорные соединения и обладают минимальной растворимостью в оксидах железа.

Оксид кальция (основной компонент большинства металлургических шлаков) с динасовыми, шамотными и высокоглиноземистыми огнеупорами образует легкоплавкие соединения; смесь оксида кальция с оксидом магния обладает высокой огнеупорностью. Поэтому основные огнеупоры (периклазовые, периклазохромитовые) используют при футеровке мартеновских печей и кислородных конверторов, печей для обжига цементного клинкера.

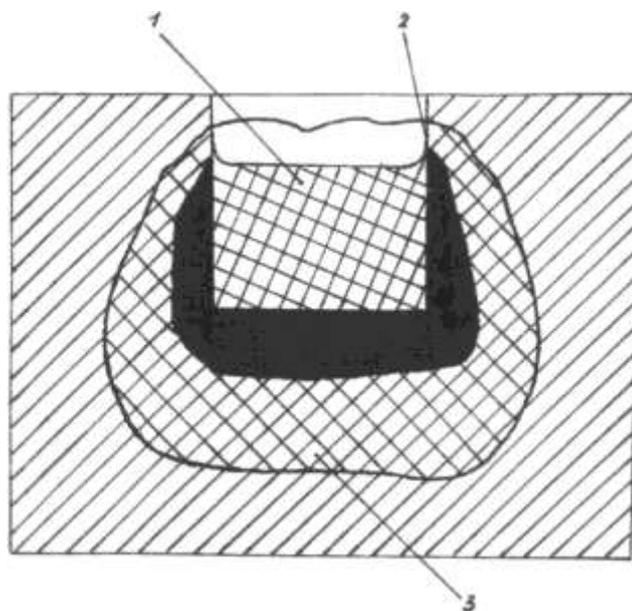
Щелочи образуют легкоплавкие соединения с динасовыми и алюмосиликатными изделиями. Высокоглиноземистые изделия более стойки к щелочам. Периклазовые огнеупоры обладают высокой устойчивостью к воздействию щелочей.

Приведенные формулы устанавливают влияние отдельных факторов на процесс шлакоразъедания, но не дают практической возможности

использовать их для вычисления скорости растворения огнеупора в шлаке вследствие трудности правильной оценки величин S , r , σ . Поэтому для оценки шлакоразъедания (шлакоустойчивости) пользуются непосредственным определением ее величины. Метода определения шлакоустойчивости, который достаточно точно и объективно оценивал бы влияние коррозионного и эрозионного действия, а также структурных особенностей огнеупорного материала не существует.

В практике научно-исследовательской и производственной работы применяют методы определения шлакоустойчивости, позволяющие оценить влияние на шлакоразъедание одного-двух из общего числа важнейших факторов, а именно химико-минералогического состава огнеупора и шлака, структурных особенностей огнеупора, характера взаимодействия шлака с огнеупором (динамического и статического).

В данной лабораторной работе используется тигельный метод определения шлакоустойчивости, основанный на взаимодействии огнеупора со шлаком в его статическом состоянии. Метод оценивает химическое взаимодействие при постепенном насыщении шлака растворяющимся огнеупором, а также влияние структурных особенностей огнеупорного изделия. Сравнение площади разъедания при действии различных шлаков на определенный огнеупор и определенного шлака на разные огнеупоры позволяет судить об относительной степени шлакоустойчивости.



1. - площадь углубления до испытания;
2. - площадь, разъеденная шлаком;
3. - площадь, пропитанная шлаком.

Рисунок 2.5 – Схема изменения образца после испытания на шлакоустойчивость

Методика выполнения работы

Для определения шлакоустойчивости изготавливают из соответствующего огнеупорного материала тигли с внутренним диаметром от 25 до 50 мм, глубиной 20-40, мм и толщиной стенок и дна не менее 30 мм. Перед испытанием размер углубления точно измеряют. В тигель помещают порошок шлака, измельченного до размера менее 0,5 мм. Вес порции шлака и размеры отверстия при сравнительных испытаниях в параллельных пробах должны быть одинаковыми.

Тигель нагревают в пламенной или силитовой печи со скоростью 200-250° в 1 ч. Окончательная температура нагревания обычно составляет 1450 °С, но в общем случае должна быть несколько выше температуры плавления испытуемого шлака. Выдержка при окончательной температуре 2 ч.

Шлакоразъедание оценивают по измерению площади, разъеденной шлаком в испытуемом тигле, распиленном по вертикали через центр углубления (рис. 2.5). Площадь, разъеденную шлаком, после переноса на бумагу измеряют. Следует измерить и площадь, пропитанную шлаком. Сравнивают размеры (диаметры) в тигле до и после опыта.

Сравнение результатов, полученных при изучении действия различных шлаков на определенный огнеупор и определенного шлака на разные огнеупоры, позволяет оценить относительную шлакоустойчивость.

В некоторых случаях при разрушении огнеупора шлаком или при растворении образца огнеупора в шлаке можно воспользоваться химическим анализом. Количество огнеупора, растворенного в единице массы шлака, рассчитывают по формуле:

$$\frac{G_{\text{огн}}}{G_{\text{шл}}} = \frac{C_{1\text{шл}} - C_{0\text{шл}}}{C_{\text{огн}} - C_{0\text{шл}}}$$

где $C_{0\text{шл}}$ – концентрация определенного оксида в исходном шлаке, %;

$C_{1\text{шл}}$ – концентрация того же оксида в шлаке после растворения в нем огнеупора, %;

$C_{\text{огн}}$ – концентрация того же оксида в огнеупоре, %.

Если какой-либо оксид, входящий в огнеупор, в шлаке отсутствует, то результаты получаются более точные.

Таким образом, при использовании химического анализа задача испытания сводится к определению концентрации выбранного оксида в насыщенном расплаве шлака. Химический состав огнеупора и шлака должны быть установлены заранее.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под шлакоустойчивостью огнеупора?
2. В результате каких процессов происходит шлакоразъедание огнеупора?
3. От каких факторов зависит скорость шлакоразъедания?
4. Как правильно подобрать химический состав огнеупора в зависимости от химического состава шлака?

5. Как можно оценить шлакоустойчивость огнеупора?

Перечень рекомендованной литературы

1. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. — Минск : Белорусская наука, 2013. — 386 с. — ISBN 978-985-08-1640-5. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/29487.html>
2. Нифталиев, С. И. Технология керамики. Курс лекций : учебное пособие / С. И. Нифталиев, И. В. Кузнецова. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. — 52 с. — ISBN 978-5-00032-046-4. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/47460.html>
3. Салахов, А. М. Керамика. Исследование сырья, структура, свойства : учебное пособие / А. М. Салахов, Р. А. Салахова. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013. — 316 с. — ISBN 978-5-7882-1480-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/62179.html>
4. Химическая технология керамики: Учеб. Пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2003. — 496 с., ил.
5. Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, М.А. Мальков, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан Практикум по технологии керамики. Учебное пособие. — М.: 2004. — 195 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Химическая технология огнеупоров»

Составители:

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Ответственный за выпуск:

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».