

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирматова**, к. т. н. **Ш. А. Файзиев**,
М. А. Зуфаров, **Э. П. Мансурова**, **Э. М. Уразаева**, **Г. М. Арушанов**

*Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце»
АН Республики Узбекистан, г. Ташкент,
Республика Узбекистан*

УДК 666.762.16

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ЛЕГКОВЕСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУХАРНОЙ ГЛИНЫ АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКИСТАНА

Изучена возможность использования сухарной глины Ангреновского месторождения для производства легковесных огнеупоров. Определены фазовый состав и свойства исходных сырьевых материалов и композиций на их основе. Показано, что оптимальным сочетанием физико-технических свойств (предел прочности при сжатии 7–10 МПа, кажущаяся плотность 1,1–1,2 г/см³) обладают образцы легковесных огнеупоров на основе сухарной глины, содержащие 20–40 мас. % черной углистой глины с выгорающей добавкой в виде кокса.

Ключевые слова: легковесные огнеупоры, муллит, кристобалит.

Известно, что при разработке составов масс для производства огнеупорных теплоизоляционных изделий используют всевозможные каолины, глины, полевые шпаты, высокоглиноземистые минералы, а также техногенные отходы. В Узбекистане в качестве глинистых материалов наиболее востребованы обогащенные и необогащенные первичные и вторичные каолины Ангреновского месторождения. Кроме того, замена традиционных сырьевых материалов на более экономичные является актуальной задачей. Анализ имеющихся данных о наличии в стране различных видов огнеупорного сырья позволил выявить ряд перспективных глинистых материалов для разработки составов масс легковесных огнеупоров. Среди рассмотренных материалов прежде всего следует выделить два вида — сухарную и черную углистую глины Ангреновского месторождения, которые в настоящий момент не используются производителями огнеупорной продукции.

Известно, что сухарные глины могут быть использованы в качестве отощителя при производстве изделий строительной керамики [1–6] и могут применяться в технологии шамотных огнеупоров [7–9]. Вместе с тем в современной литературе недостаточно сведений о технологических разработках в области бесшамотных легковес-

ных алюмосиликатных огнеупоров с использованием сухарных глин. Углистые глины также нашли применение в получении огнеупоров [10, 11]. Сухарные и углистые глины при 1200 °С образуют пористый черепок, что немаловажно при получении легковесных огнеупоров [12].

Изучены свойства сухарной и черной глин Ангреновского месторождения и определены составы масс для легковесных огнеупоров на их основе. Состав сырьевых материалов определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН УМ-1, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение), физико-технические характеристики — в соответствии с ГОСТ 2409–2014 и 5402–91. Анализ элементного состава и микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVOMA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy фирмы Oxford Instruments.

Образцы для исследований получали из порошков исходных сырьевых материалов (фракция < 0,1 мм) влажностью 6 % путем полусухого прессования при удельном давлении 10 МПа. Образцы легковесных огнеупоров получали при тех же условиях из шихты, содержащей сухарную и черную глину, с добавлением в качестве выгорающей добавки кокса. Обжиг осуществляли в высокотемпературных печах на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 50–100 °С/ч с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Также была проведена выдержка при 900–1000 °С в течение 2 ч для выжигания кокса.

В таблице приведены данные по химическому составу исходных глин. Минералогический состав представлен α -кварцем и каолинитом. Содержание α -кварца составляет в сухарной глине ~90 %, в черной ~45 %.



М. Х. Руми

E-mail: marinarumi@yandex.ru

Химический состав сухой и черной углистой глины Ангренского месторождения

Глина	Содержание оксидов, %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	H ₂ O ₁₀₅	Δm _{прк}
Черная	39,90–41,51	23,25–25,3	0,60–1,08	0,73–1,96	0,10–0,51	1,05–1,85	0,13–0,41	–	0,54–0,55	0,01–0,07	0,11–0,18	28,34–33,25
Сухарная	65,30–74,03	16,14–21,58	1,50–1,84	0,60–0,70	0,30–0,60	0,09–0,11	0,48–0,52	0,06–0,41	0,45–0,50	0,01–0,03	0,18–0,45	6,08–8,40

Характер фазообразования в процессе обжига глин соотносится с их химическим составом. Отношение Al₂O₃/SiO₂ в черной глине в среднем в 2 раза выше, чем в сухарной, что обуславливает больший выход муллита при температуре выше 1200 °С (рис. 1). При этом повышенное содержание оксидов железа и пониженное оксидов щелочных металлов в сухарной глине способствует развитию кристобалита [12, 13].

В диапазоне 1000–1300 °С сухарная глина сохраняет постоянство таких свойств, как усадка, водопоглощение и кажущаяся плотность (рис. 2). Вместе с тем наблюдается заметное увеличение предела прочности при сжатии при повышении температуры обжига (рис. 3). Черная глина спекается во всем интервале температур обжига. При этом прочность обожженных образцов, в отличие от остальных показателей, изменяется нелинейно. Уменьшение предела прочности при сжатии при температуре обжига выше 1300 °С может быть обусловлено растрескиванием образцов.

Дальнейшие исследования проводили на образцах легковесных изделий, составы которых: сухарная глина (< 0,1 мм) 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 и 20 мас. %, остальное — черная глина (< 0,1 мм); кокс 30 мас. % (сверх 100 %). Свойства изделий показаны на рис. 4.

Увеличение содержания черной глины в шихте приводит к возрастанию кажущейся плотности и линейной усадки, а также к снижению

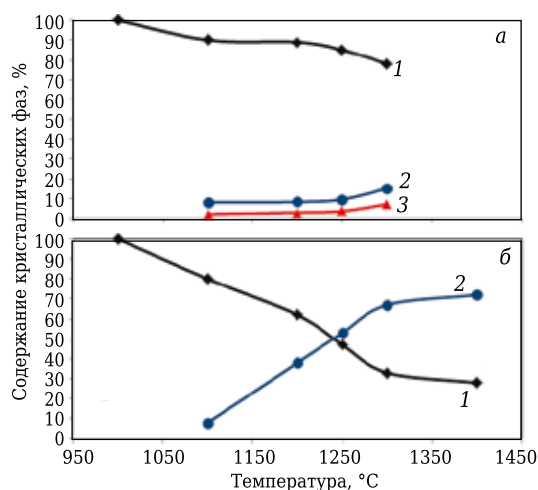


Рис. 1. Содержание кристаллических фаз в сухой (а) и черной глине (б) при различных температурах обжига: 1 — α-кварц; 2 — муллит; 3 — кристобалит

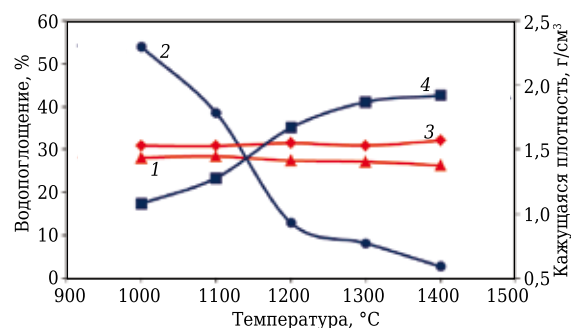


Рис. 2. Водопоглощение (1, 2) и кажущаяся плотность (3, 4) сырьевых материалов в зависимости от температуры обжига: 1, 3 — сухарная глина; 2, 4 — черная глина

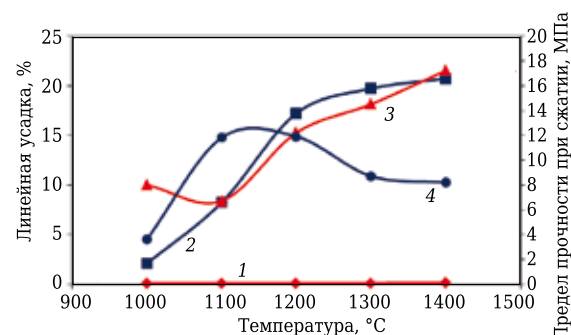


Рис. 3. Линейная усадка (1, 2) и предел прочности при сжатии (3, 4) сырьевых материалов в зависимости от температуры обжига: 1, 3 — сухарная глина; 2, 4 — черная глина

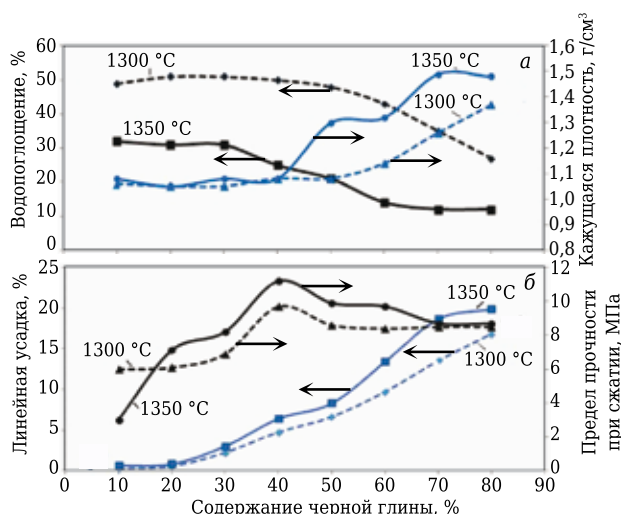


Рис. 4. Свойства образцов легковесных материалов на основе сухой глины, обожженных при 1300 и 1350 °С: а — водопоглощение и кажущаяся плотность; б — линейная усадка и предел прочности при сжатии

водопоглощения. Предел прочности при сжатии достигает максимума при содержании черной глины 40 мас. %, а затем падает, что вполне согласуется с поведением чистой черной глины при обжиге. При содержании черной глины 20–40 мас. % образцы легковесных огнеупоров с выгорающей добавкой в виде кокса обладают оптимальным сочетанием физико-технических характеристик. При этом по таким показателям, как предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность, они полностью соответствуют требованиями ГОСТ 5040-2915. Температура обжига при этом составляет 1300–1350 °С.

Выявлено закономерное изменение соотношения между кремнеземными кристаллическими фазами и муллита в сторону увеличения содержания последнего при уменьшении содержания сухой глины в составе шихты. На рис. 5 показаны дифрактограммы образцов, содержащих 30, 40 и 70 мас. % черной глины. Отношение Al_2O_3/SiO_2 для данных составов состав-

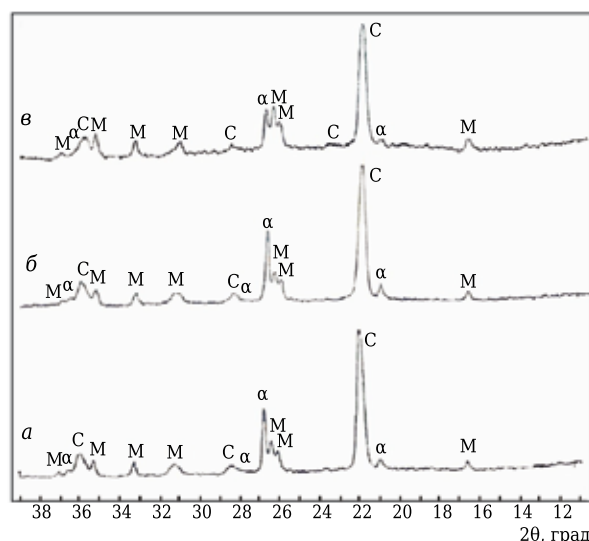


Рис. 5. Дифрактограммы экспериментальных образцов легковесов на основе сухой глины с добавлением черной глины в количестве: 30 (а), 40 (б) и 70 мас. % (в); М — муллит; С — кристобалит; α — α-кварц

ляет 0,35, 0,38 и 0,48 соответственно (в муллите $Al_2O_3/SiO_2 = 2,5$).

Микроструктура легковесных образцов (рис. 6) представлена зернами отошителя размером 5–30 мкм, а также зернами короткопризматического первичного муллита размером 0,7–2,0 мкм, кристаллизующегося на стеклофазе алюмосиликатного состава [14–17].

Отмечено наличие пор размером 1–500 мкм (с преобладанием пор размером 1–5 мкм) и областей, для которых отношение Al/Si находится в диапазоне 0,22–0,36 и 0,45–0,48 (0,41–0,53) с отдельными участками $Al/Si = 0,77$. Первый диапазон показывает соотношение элементов в зернах отошителя и близок к соотношению указанных элементов для сахарной глины ($Al/Si = 0,25–0,36$ в зависимости от химического состава пробы) (рис. 7).

Большее значение соотношения данных элементов свидетельствует о формировании муллита. Однако в условиях проведения рентгеноспектрального анализа (ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пробы $500 \cdot 10^{-12}$ А), размер зоны возбуждения характеристического излучения (~10 мкм) превышает размеры кристаллов муллита [18]. Поэтому отношение Al/Si фактически отражает суперпозицию элементного состава кристаллов муллита, аморфной стеклофазы и кристаллических фаз в виде кристобалита или α-кварца.

При повышении содержания черной глины происходит увеличение количества муллита. Наблюдается граница между черной глиной с большим количеством мелкокристаллического муллита и крупными зернами сухой глины (см. рис. 6, е). Отчетливо видно наличие трещин различной толщины и протяженности на плотносспекшемся материале, которые являются причиной уменьшения предела прочности при сжатии образцов, содержащих более 40 мас. % черной глины (см. рис. 6, д).

Следует отметить образование значительно количества кристобалита в образцах легковесных огнеупоров, в отличие от исходных глин

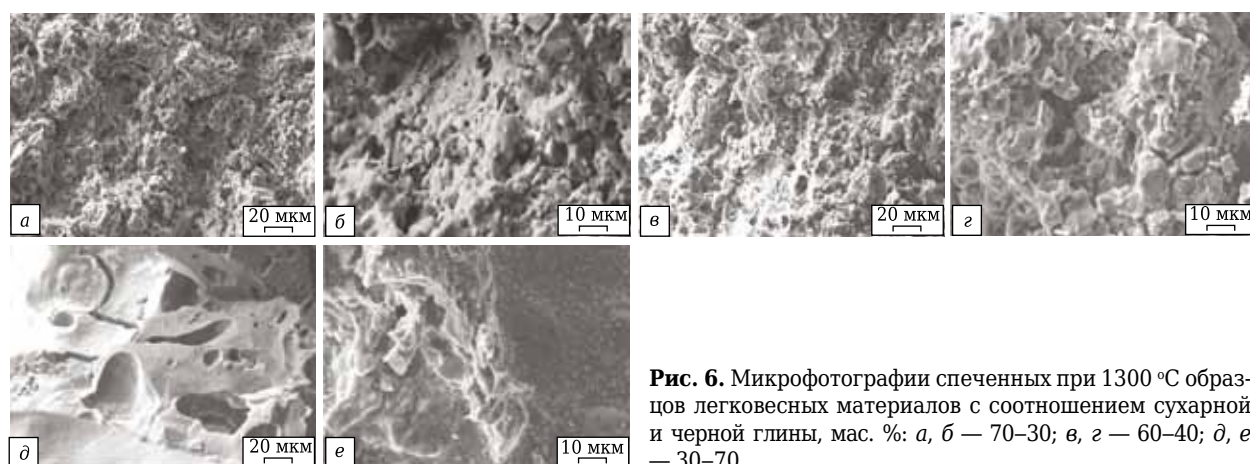
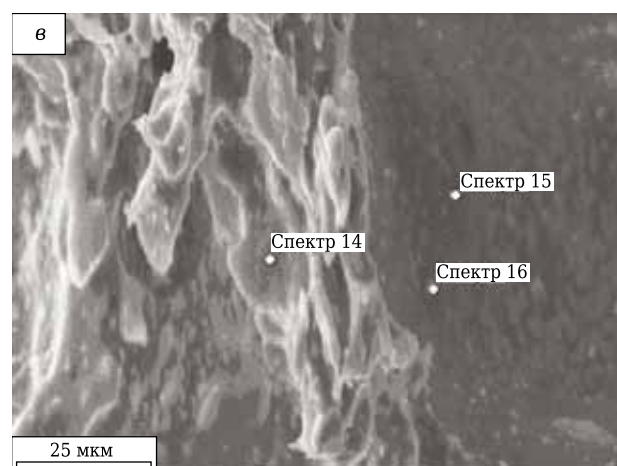
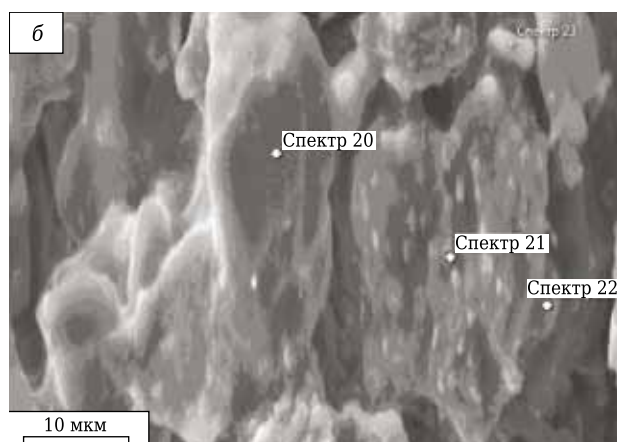
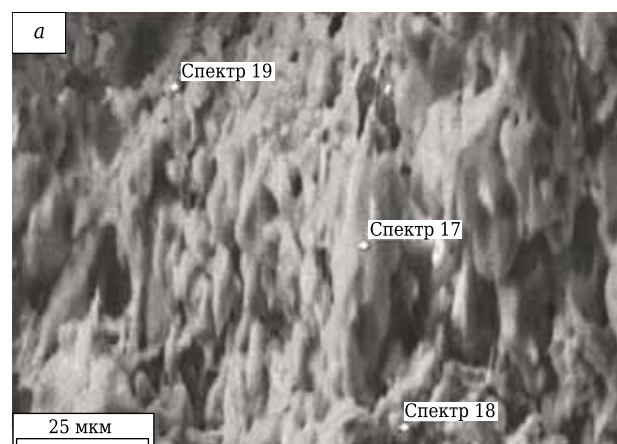


Рис. 6. Микрофотографии спеченных при 1300 °С образцов легковесных материалов с соотношением сухой и черной глины, мас. %: а, б — 70–30; в, г — 60–40; д, е — 30–70



Элемент	Содержание элементов, мас. %		
	спектр 17	спектр 18	спектр 19
O	56,16	53,98	54,36
Al	10,45	14,10	13,86
Si	32,03	29,64	28,90
Fe	1,05	1,44	1,59
Ca	–	0,47	0,40
K	–	0,37	0,55
Ti	–	–	0,35
S	0,30	–	–
Сумма	100	100	100
Al / Si	0,33	0,48	0,48

Элемент	Содержание элементов, мас. %		
	спектр 20	спектр 21	спектр 22
O	53,65	52,0	51,31
Al	9,63	13,7	13,53
Si	34,38	30,2	31,51
Fe	1,15	2,1	1,78
Ca	0,68	0,9	0,77
K	0,51	0,7	0,66
S	–	0,4	0,44
Сумма	100	100	100
Al / Si	0,29	0,45	0,43

Элемент	Содержание элементов, мас. %		
	спектр 14	спектр 15	спектр 16
O	51,48	54,80	52,42
Al	7,63	13,35	12,87
Si	34,11	25,58	28,85
Fe	3,00	3,47	2,03
Ca	1,37	1,92	1,79
K	1,21	0,88	2,04
S	0,69	–	–
Ti	0,51	–	–
Сумма	100	100	100
Al / Si	0,22	0,50	0,45

Рис. 7. Элементный состав образцов алюмосиликатных легковесных огнеупоров на основе сухой глины с содержанием черной глины 30 (а), 40 (б) и 70 мас. % (в), обожженных при 1300 °С

при обжиге. Кроме того, увеличение содержания в составе массы черной глины также приводит к увеличению содержания кристобалита, что может являться дополнительной причиной снижения механической прочности образцов. Более детальное рассмотрение данного процесса требует проведения дальнейших исследований.

При содержании черной глины 20–40 мас. % образцы легковесных огнеупоров с выгорающей добавкой в виде кокса обладают оптималь-

ным сочетанием физико-технических характеристик. При этом по таким показателям, как предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность, они полностью соответствуют требованиям ГОСТ 5040–2915. Температура обжига при этом составляет 1300–1350 °С. Содержание Al_2O_3 в легковесных огнеупорах не превышает 27 мас. %, что несколько ниже необходимых 28 мас. % для шамотных огнеупоров марки ШТ-1,3. Принимая во внимание, что в ГОСТе допускается

по согласованию с потребителем содержание Al_2O_3 менее 28 мас. %, можно полагать, что разработанные составы могут эффективно работать в качестве теплозащиты в менее ответственных зонах.

Выражаем благодарность Н. Э. Искандарову, м. н. с. ЦПТ при Министерстве инновационно-

го развития Республики Узбекистан за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88 Государственной научно-технической программы прикладных исследований Министерства инновационного развития Республики Узбекистан»

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
2. **Дудеров И. Г.** Общая технология силикатов : учебник для техникумов / И. Г. Дудеров. — М. : Стройиздат, 1987. — 560 с.
3. **Сидоренко А. В.** Геология СССР. Т. IV. Центр Европейской части СССР (Московская, Владимирская, Ивановская, Калининская, Калужская, Костромская, Рязанская, Тульская, Смоленская и Ярославская области). Полезные ископаемые / А. В. Сидоренко. — М. : Недра, 1974. — 200 с.
4. **Солодкий, Н. Ф.** Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие / Н. Ф. Солодкий, А. С. Шамриков, В. М. Погребенков ; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Томск : Изд-во ТПУ, 2009. — 332 с.
5. **Амкра, J. A.** Influence of sintering temperatures on physico-mechanical properties and microstructure of refractory fireclay bricks / J. A. Amkra, N. A. Badarulzaman, A. B. Aramjat // International Journal of Engineering and Technology (IJET). — Dec. 2016 / Jan. 2017. — Vol. 8, № 6. — P. 2588–2593.
6. **Kawamura, Junichi.** Effect of particle-size distribution on characteristics of castable refractory / Junichi Kawamura, Kisaburo Ariyoshi, Teruo Yoshikata, Masakatsu Yamasaki // Journals Free Access. — 1977. — Vol. 85, № 979. — P. 101–110. https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1950/85/979/85_979_101/article/-char/en
7. **Вольфович, С. И.** Общая химическая технология / С. И. Вольфович, А. П. Егоров, З. А. Роговин [и др.] ; под ред. С. И. Вольфовича. — М. : Изд-во химической литературы, 1959. — 848 с.
8. **Пат. 2148566 Российская Федерация.** Шихта для производства шамотных изделий и способ приготовления огнеупоров / Шатохин И. М. ; заявитель и патентообладатель — Шатохин И. М. — № 98114666/03 ; заявл. 11.08.98 ; опубл. 10.05.00, Бюл. № 13.
9. **Коновалова, О. А.** Алюмосиликатные огнеупоры на основе минерального сырья Западной Сибири : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / О. А. Коновалова. — Томск, 2002. — 19 с.
10. **Sennikov, S. G.** Use of the carbonaceous clay from the Latnenskoe deposit / S. G. Sennikov, M. V. Sennikova, S. M. Emtsova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 11/12. — P. 460–462.
11. **Stolboushkin, A.** The investigation of the matrix structure of ceramic brick made from carbonaceous mudstone tailings / A. Stolboushkin, O. Fomina, A. Fomin // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2016. — 124 012143 doi:10.1088/1757-899X/124/1/012143. <https://www.researchgate.net/publication/301571099>
12. **Будников, П. П.** Влияние минерализаторов на процесс муллитизации глины, каолинов и синтетических масс / П. П. Будников // Журнал прикладной химии. — 1946. — Т. 19, № 10/11. — С. 230.
13. **Полубояринов, Д. Н.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / Д. Н. Полубояринов. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
14. **Chen, Chin-Yi.** Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies / Chin-Yi Chen, Tuan Wei-Hsing // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — № 5. — P. 1121–1126 <http://ntur.lib.ntu.edu.tw/bitstream/246246/95442/1/37.pdf>
15. **Chen, C. Y.** Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts / C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan // Ceram. Int. — 2000. — № 26. — P. 715–720. <https://pdfs.semanticscholar.org/092e/e5b1ea4fba1ac960293e4c31606a1dccb897.pdf>
16. **Martin-Marquez, J.** Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies / J. Martin-Marquez, J. Ma. Rincon, M. Romero // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 7. — P. 1599–1607. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.002 <http://digital.csic.es/bitstream/10261/134268/1/Journal%20of%20the%20European%20Ceramic%20Society%2030,%20%207,%20%202010,%20%201599%E2%80%93931607.pdf>
17. **Xiang, Wang.** Emulsion-templated high porosity mullite ceramics with sericite induced textured structures / Xiang Wang, Jin-hong Li, Wei-min Guan [et al.] // Mater. Des. — 2016. — Vol. 89. — P. 1041–1047. http://www.cugb.edu.cn/uploadCms/file/20600/papers_upload/2016100817412722017.pdf
18. **Милейко, С. Т.** Монокристаллические волокна муллита, получаемые методом внутренней кристаллизации / С. Т. Милейко, А. В. Серебряков, В. М. Кийко [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2009. — № 2. — С. 47–60. ■

Получено 31.01.19

© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, Ш. А. Файзиев,
М. А. Зуфаров, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева,
Г. М. Арушанов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

[HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/](http://EUROMAT2019.FEMS.EU/)
1–5 сентября 2019 г.
Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
YEARS
1989–2019