

На правах рукописи

БАКАЛОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

**Управление процессами фазообразования и
формирования структуры и функциональных
свойств алюмосиликатной керамики**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск 2006 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный консультант:

Доктор технических наук, профессор

Погребенков В.М.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
Заслуженный деятель
науки и техники РФ, профессор

Бердов Г.И.

Доктор технических наук,
Заслуженный работник
Высшей школы РФ, профессор

Кашеев И.Д.

Доктор технических наук

Шильцина А.Д.

Ведущая организация:

ОАО «Восточный институт огнеупоров»

Защита состоится - 26 декабря 2006 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г., Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

Тел. - (83822)563169, факс - (83822)564320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

Актуальность темы

Основным направлением современного развития отечественной керамической промышленности является переход на ресурс- и энергосберегающее производство керамики и огнеупоров нового поколения, отличающихся высоким уровнем собственных эксплуатационных свойств и обеспечивающих повышение качества продукции потребляющих отраслей.

Несмотря на увеличение в общем объеме современных керамических материалов доли керамики из синтетического сырья, до сих пор для ряда таких традиционных керамических материалов, как алюмосиликатные огнеупоры, высокоглиноземистая керамика, фарфор (бытовой и электротехнический), фаянс всех разновидностей, санитарно-строительная керамика и др., важнейшее значение имеет глинистое сырье. Особенностью современной отечественной базы керамического сырья является истощение общих запасов высококачественных глин и каолинов, что обуславливает вынужденное вовлечение в производство низкосортных местных глинистых пород, достаточная обеспеченность которыми определяет, в целом, их важность для развития производства керамики с окрашенным черепком.

Особую актуальность приобретают вопросы расширения областей использования некондиционного пластичного сырья, а также непластичного природного силикатного сырья и техногенных отходов в производстве керамических материалов. Решение указанных проблем может быть обеспечено в результате создания системы способов и приемов целенаправленного управления процессами синтеза алюмосиликатных керамических материалов, раскрывающих природу и механизм взаимодействия упомянутых видов сырья в соответствующих системах компонентов на формирование керамических структур с повышенной прочностью, термостойкостью и другими эксплуатационными свойствами.

В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт интенсификации процессов твердофазового синтеза, в том числе муллита, в технологиях керамических материалов за счет применения минерализирующих добавок. Однако до сих пор проблема активации процессов синтеза муллита является актуальной, поскольку в случае положительного решения позволяет в итоге снизить энергоемкость процесса, что является немаловажным фактором в сохранении за муллитовой керамикой ведущих позиций среди материалов технического назначения.

Работы, положенные в основу диссертационной работы выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: 1976 - 1990 г.г. – по научному Совету СО АН СССР по проблеме «Химия твердого тела», подпрограмма «Механохимия»; 1990 – 1998 г.г. - Разработка технологических принципов и приемов нетрадиционного использования силикатного сырья Сибири в производстве стекломатериалов, твердеющих композиций и керамических материалов; 1999 – 2004 г.г. – Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе; 2003 г. - Гранта Администрации Томской области «Разработка составов и технологии высококачественной

стенной и фасадной строительной керамики из природного и техногенного сырья Сибирского региона», и по договорам-контрактам с предприятиями-производителями алюмосиликатной керамики.

Объект исследования – алюмосиликатная керамика из природного и техногенного сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств алюмосиликатной керамики.

Цель работы. Установление физико-химических закономерностей, принципов и критериев оценки и методов управления процессами фазообразования и формирования структуры и свойств керамических материалов с использованием пластичного, псевдопластичного и непластичного природного сырья, техногенных сырьевых компонентов и разработка технологических принципов их рационального использования для изготовления строительной, технической и огнеупорной алюмосиликатной керамики.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- обобщение накопленного экспериментального материала в области использования глинистого и непластичного сырья в технологии строительной, технической и огнеупорной алюмосиликатной керамики;
- исследование и анализ взаимосвязи особенностей вещественного состава и технологических свойств огнеупорного, тугоплавкого и легкоплавкого глинистого сырья Сибирского региона;
- разработка критериев оценки пригодности глинистого и непластичного силикатного сырья для получения алюмосиликатной керамики широкого спектра назначения;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава строительной керамики на основе низкосортного глинистого сырья с непластичными добавками;
- изучение процессов фазообразования в огнеупорных глинах и смесях каолинита и глинозема в присутствии добавок топаза;
- установление механизма твердофазового синтеза муллита в стехиометрических смесях чистых оксидов в присутствии добавок топаза;
- исследование процессов активизации твердофазного спекания муллита;
- прогнозирование свойств изделий алюмосиликатного состава и областей их применения на основе изучения процессов активации синтеза и спекания муллита;
- разработка составов и технологии строительной, технической и огнеупорной керамики на основе природного и техногенного сырья Сибирского региона.

Научная новизна.

1. Расширены представления о химико-минералогических факторах, определяющих физико-химические и технологические (дообжиговые и керамические) свойства глинистого сырья, уровень которых определяется не только содержанием и минеральным типом глинистой части, но и степенью совершенства структуры глинообразующих минералов, а также качественными

и количественными вещественными составами тонкодисперсной непластичной и грубозернистой примесной составляющих.

Установлено, что основными причинами сухарности (непластичности) каолинистых глин являются: а) разупорядочение структуры каолинита в результате изоморфных замещений в тетраэдрических слоях, приводящих к ослаблению связей между гиббситовыми и кремнеземистыми слоями и к появлению электрического дебаланса, и б) цементирующее действие коллоидов, состоящих на 70 - 80 % из положительно заряженных алюмокремневых гелей, образующих тончайшие оболочки на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц и прочно удерживаемых за счет действия электростатических сил взаимного притяжения.

Предложены *диаграмма использования* и экспериментально доказанные *критерии оценки пригодности* глинистого и непластичного силикатного сырья для получения алюмосиликатной керамики, к которым относятся их минералогический (качественный и количественный состав порообразующей и примесной составляющих) и химический (корреляционная зависимость между кремнеземистым модулем и модулем кислотности) составы.

2. Установлено, что направленное регулирование процессов формирования структуры и свойств глиносодержащей *конструкционной* керамики (особенно в случае использования низкосортных тугоплавких и легкоплавких глин и суглинков) возможно при использовании корректирующих добавок *армирующе-упрочняющего действия* за счет неизометрической (игольчато-волокнистой и короткостолбчатой) формы кристаллов либо порообразующего минерала (диопсида и волластонита) самой добавки, либо формирующейся в процессе ее терморазложения или физико-химического взаимодействия с другими компонентами керамической массы кристаллической фазы с игольчатым габитусом частиц (муллита, волластонита), создающих игольчатый сросток в теле керамической матрицы.

3. Установлено, что создание высокопористых керамических структур возможно путем использования корректирующих природных и техногенных добавок *пороформирующего действия* за счет: а) структурной пористости порообразующего минерала природной добавки (цеолитовые породы), б) собственной пористой макроструктуры техногенной добавки (низкокальциевые зола и зольные микросферы), в) за счет препятствующих усадке при спекании керамической массы физико-химических процессов, протекающих с увеличением молярного объема (синтеза анортита и муллита).

4. Установлено, что эффект действия *корректирующих добавок* в алюмосиликатных композициях определяется их дисперсностью (размером зерен), содержанием в массе, видом и качеством глинистого сырья, а также температурными условиями термообработки изделий. В частности, использование *диопсидовых и волластонитовых пород* грубых полидисперсных фракций (с размером частиц менее 1 мм) в количестве 10 - 20 % и узкофракционного состава (0,1 – 0,3 мм) в количестве 50 - 60 % в комбинациях с глинами любой разновидности при относительно невысоких температурах обжига (950 – 1050 °С) обеспечивает формирование высокопрочных

строительной (в композициях с легкоплавкими глинами и суглинками) и пористой керамики (на основе тугоплавких и легкоплавких глин) со средним размером пор 20 - 30 мкм. При этом добавка играет роль инертного наполнителя и армирует структуру за счет игольчатого каркаса из взаимнопереплетенных игл и волокон сохраненных минералов добавки. Уменьшение размера (менее 0,063 мм) частиц добавки волластонитовых и диопсидовых пород в количествах от 10 до 50 - 60 % при сохранении прочих равных условий изменяет характер действия добавки и сводится к кристаллообразующему действию (синтезу анортита) с частичным сохранением исходной фазы (диопсида или волластонита) добавки, что расширяет области практического их применения как армирующе-упрочняющей добавки для получения ангобов, майолики, пористой керамики с размером пор 2 - 3 мкм и в составах объемноокрашенной строительной керамики.

5. Впервые установлено, что характер действия *топазсодержащих* компонентов в составах огнеупорных алюмосиликатных масс определяется их количеством. Топаз в малых количествах (до 0,5 - 1,0 %) действует как минерализирующая добавка, интенсифицирующая процесс формирования муллита призматического габитуса. С увеличением содержания более 2 % топаз наряду с минерализирующим действием выполняет функцию кристаллообразующей добавки, обеспечивающей зародышеобразование призматического муллита (при 2 – 14 % топаза) или формирование муллита специфического игольчатого и волокнистого габитуса (при содержании топаза более 14 %). Минерализирующий эффект добавок топаза в глине сводится к комплексному промотирующему действию выделяющихся при диссоциации топаза газообразных фторидов, активизирующих процесс образования муллита как за счет увеличения дефектности промежуточных продуктов, так и путем воздействия на реологические и реакционные свойства силикатного расплава.

Добавка топаза (0,5 -1,0 %) оказывает активирующее действие на процесс синтеза и спекания композиционных материалов муллито – кордиеритового состава при молярном соотношении муллит – кордиерит от 10 : 1 до 1 : 1 и кордиерито - муллитового состава при молярном соотношении кордиерит : муллит от 11 : 1 до 1 : 1 как при использовании природного сырья, так и чистых оксидов.

Практическая ценность работы.

1. Разработаны составы и способы получения высококачественной строительной керамики стенового и фасадного назначения:

- на основе высокочувствительного к сушке легкоплавкого глинистого сырья с использованием цеолитовых пород в качестве отошающего и разувлажняющего компонента (патент на изобретение № 2264364 РФ);

- высокопрочного и морозостойкого керамического кирпича с повышенной декоративностью за счет устранения сульфатных высолов на лицевой поверхности путем нанесения влаго- и паронепроницаемых пленочных покрытий (патенты на изобретение № 2223245 и № 2223928 РФ);

- морозостойкой фасадной керамики широкой цветовой палитры за счет сокрытия красной основы ангобным покрытием с волластонитовым

концентратом в качестве структурообразующего компонента (патент на изобретение № 2257364 РФ),

- лицевого светлоокрашенного в объеме керамического кирпича на основе комбинации красножгущихся глин с использованием комплексной минеральной добавки из карбонатсодержащего сырья и волластонитового компонента (патент на изобретение № 2266878 РФ).

Разработаны составы и технология строительной керамики пониженной плотности стенового и теплоизоляционного назначения с добавками золосодержащего сырья в качестве порообразующего компонента.

2. Разработаны составы шихты для получения алюмосиликатных огнеупоров с использованием природного топаза в качестве спекающей добавки и топазсодержащего компонента с содержанием топаза не менее 70 % в составе шамотного отощителя (патенты РФ № 2198150 и № 2213713).

3. Предложены технологические режимы и параметры получения муллитовой керамики из оксидов по спековой технологии с использованием малых (0,5 – 3 %) добавок топаза. Активация спекания керамики малыми добавками топаза возможна при условии введения 1 % топазового концентрата в исходную смесь стехиометрического состава для активации синтеза муллита, и 2 % топазового концентрата – в измельченный спек для активации спекания муллита.

Реализация результатов работы.

1. Разработанная технология высокопрочного морозостойкого лицевого керамического кирпича апробирована и внедрена в производство на ОАО МПО «Копыловский керамический завод», Томская область. Экспонат демонстрировался на Выставке-ярмарке «Стройсиб – 2001» в г. Новосибирске и был удостоен Большой Золотой медали Сибирской Ярмарки в категории «Керамика 21 века».

2. Разработанная технология лицевого керамического кирпича с защитно-декоративным (ангобным) покрытием прошла промышленное опробование в условиях действующего производства на ОАО МПО «Копыловский керамический завод», Томская область.

3. Разработанные технологии керамического кирпича из низкосортного глинистого сырья прошли опытно-промышленное опробование и внедрены на ООО «ТЗСМиИ», г. Томск и ООО «Стройматериалы», г. Юрга, Кемеровской области.

4. Разработанные способ получения и составы светлоокрашенного в объеме лицевого керамического кирпича на основе красножгущегося глинистого сырья апробированы в действующем производстве ОАО «Карьероуправление», г. Томск. Выпущена опытная партия светложелтого керамического кирпича, который был удостоен Большой Золотой медали Сибирской Ярмарки «Стройсиб-2003» в категории «Строительные материалы».

5. Разработанная технология химически стойких и теплоизоляционных огнеупорных материалов на основе кампановского каолина для агрегатов цветной металлургии прошла апробацию на ФГУП «ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск, Красноярского края.

6. Разработанный состав огнеупорной массы с применением топазсодержащего сырья в качестве спекающей добавки использован на Томском электроламповом заводе для изготовления нестандартных огнеупоров в качестве огнеупорного припаса.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: X Всесоюзном симпозиуме по механохимии и мехактивации твердых тел (г. Ростов-на-Дону, 1986 г.); Всесоюзном НТС «Керамика-86» (г. Москва, 1986 г.); Всесоюзных научно-технических конференциях «Перспективные направления развития науки и технологии силикатов» (г. Днепропетровск, 1991 г.); «Физико-химические проблемы материалов и новых технологий» (г. Белгород, 1991 г.); международной конференции «Прогрессивные материалы и технологии для строительства» (г. Новосибирск, 1994 г.); межотраслевым НТС «Керамика в народном хозяйстве» (г. Москва, 1994 г.); Всероссийском НТС «Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики» (г. Москва, 1995 г.); международной конференции «Ресурсосберегающие технологии строительных материалов» (г. Новосибирск, 1997 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2002, 2004, 2006 г.г); научно-практической конференции «Физико-химия и технология оксидносиликатных материалов» (г. Екатеринбург, 2003 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (г. Москва, 2003 г.); международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (г. Москва, 2003 г); Fourth International Symposium on Refractories (Dalian, China, 2003); международном научном симпозиуме им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2002 – 2004 г.г); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004» (г. Екатеринбург, 2004 г); международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2004 – 2006 г.г) и др., всего более 25 конференций.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 52 работах, включая 11 авторских свидетельств и патентов РФ.

Объем и структура диссертационной работы Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 374 наименований и приложений. Работа изложена на 372 страницах машинописного текста, содержит 74 таблицы и 104 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе *(Аналитический обзор литературных данных о способах интенсификации процессов формирования структуры и свойств*

алюмосиликатной керамики) описываются состояние и перспективы развития керамической промышленности в современных рыночных условиях, проблемы отечественной сырьевой базы, основные потребители и производители огнеупорных и строительных материалов. Приводятся сведения по вопросам синтеза муллита, особенностям формирования алюмосиликатной керамики при действии минерализаторов, специфике образования муллита из топаза. Большой вклад в исследование данных процессов внесли как зарубежные, так и отечественные ученые: Р. Грим, К. Хинкли, Г. Бриндли, У. Кингери, П. П. Будников, Д. Н. Полубояринов, К. К. Стрелов, И. Х. Мороз, В. Л. Балкевич, А. П. Зубехин, Н. М. Бобкова, А. В. Беляков, И. Д. Кашеев, Г. Д. Семченко, Г. Н. Масленникова и др.

Во второй главе (Установление физико-химических принципов и критериев использования пластичного алюмосиликатного сырья в керамических технологиях) излагаются результаты систематизации массива накопленного экспериментального материала по исследованию и использованию глинистых пород Сибирского региона, согласно которым они представлены практически всеми видами глинистого сырья: каолинами и беложгущимися пластичными и сухарными огнеупорными глинами, светложгущимися тугоплавкими глинами, красножгущимися легкоплавкими глинами и суглинками, обладающими различным поведением в техно-

логическом процессе.

Практически все пробы светложгущегося глинистого сырья относятся к пластичным глинам (рисунок 1) с содержанием глинистых частиц (размером менее 5 мкм) от 50 до 85 % (область 1). Красножгущееся глинистое сырье более разнообразно по зерновому составу и представляет как пылеватые глины (область 2) с содержанием глинистых от 30 до 45 %, так и пылеватые суглинки (область 3), в которых доля глинистой фракции варьируется от 10 до 20 %.

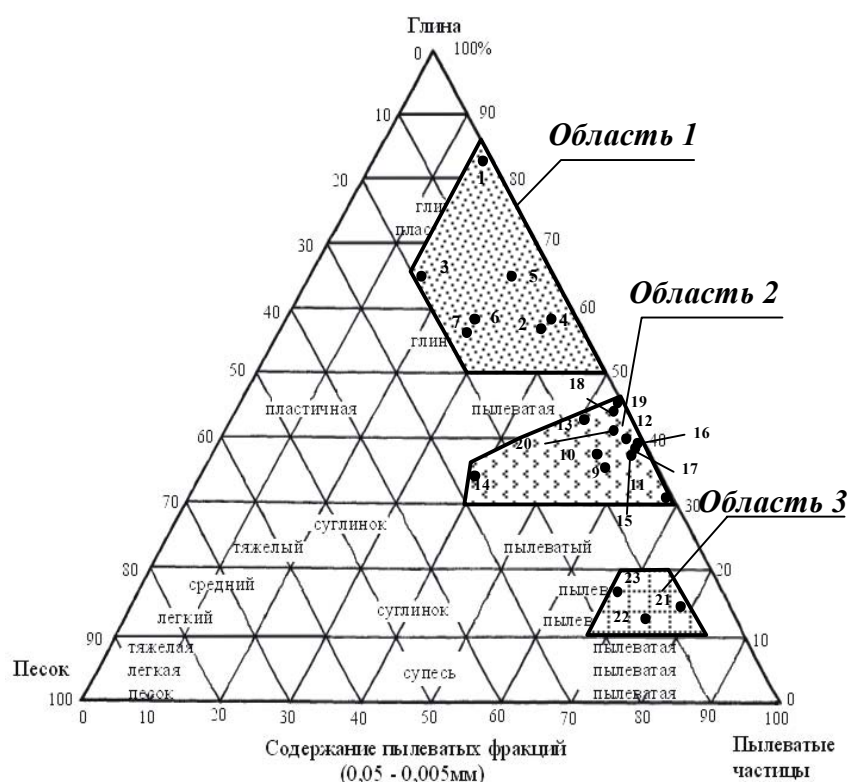


Рисунок 1 – Расположение исследуемых глинистых пород на диаграмме Охотина в зависимости от их гранулометрического состава:

область 1 – область составов огнеупорных и тугоплавких глин;
области 2 и 3 – области составов легкоплавких глин и суглинков.

Все анализируемое глинистое сырье является полиминеральным с доминированием каолинита в смеси глинистых минералов в светложгущихся глинах, в то время как для красножгущихся глин характерно преобладание монтмориллонита над гидрослюдой и каолинитом, что является основной причиной их высокой чувствительности к сушке и обуславливает необходимость повышения трещиностойкости сырца на их основе путем подбора эффективных добавок.

Исследование вещественных составов анализируемых глин методом рационального химического анализа позволило определить качественный и количественный минералогический состав глинистого сырья в зависимости от его групповой принадлежности. В частности, в тонкодисперсной (менее 5 мкм) части огнеупорных *беложгущихся* глин основным глинообразующим минералом выступает каолинит (до 60 %), иногда с примесью гидрослюды (не более 5 - 10 %), тонкодисперсного кварца (до 10 %) и коллоидных веществ (до 10 - 12 %). Грубодисперсная часть (20 - 30 %) сложена преимущественно кварцем (до 10 - 15 %) и полевыми шпатами (до 10 - 15 %) и незначительной примесью железистых и карбонатных минералов. Тугоплавкие *светлоокрашенные* глинистые породы представляют собой гидрослюдистое (до 30 - 35 % гидрослюды) сырье с примесью каолинита (до 10 - 12 %), а в непластичной части помимо кварца (до 10 - 15 %) и полевых шпатов (до 6 - 8 %) присутствуют примеси железистых (до 2,5 %) и карбонатных (до 5 %) минералов.

Физико-химические и технологические свойства глин определяются не только их минеральным составом, но и степенью кристалличности глинообразующих минералов. Применительно к беложгущимся огнеупорным глинам (на примере сухарных каолиновых глин Трошковского и Катомского месторождений), установленная структурная формула основного глинообразующего минерала которых имеет вид $Na_{(0,01-0,08)}Ca_{0(0,01-0,02)}Mg_{0,01}(Al_{2,00})[Al_{(0,07-0,15)}Si_{(1,85-1,93)}O_5](OH)_4$, выявлено, что главной причиной разупорядочения структуры каолинита являются изоморфные замещения в тетраэдрических слоях, приводящие к ослаблению водородных связей между гиббситовыми и кремнеземистыми слоями. Нарушения связей вокруг алюмокремневых единиц в совокупности с изоморфными замещениями внутри структуры вызывают дефицит положительных зарядов, который компенсируется обменными катионами Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , слагающими обменный комплекс данных глин (таблица 1). Знание характера ионного обмена особенно важно, когда речь идет о направленном регулировании пластических свойств глин и реологических свойств глинистых суспензий на их основе, например, при разжижении керамических шликеров.

Накопленный обширный экспериментальный материал по исследованию легкоплавкого *красножгущегося* глинистого сырья Сибири свидетельствует о том, что практически все эти породы являются легкоплавкими глинами и покровными суглинками с пестрым вещественным составом. Минеральный состав фракции более 1 мкм качественно заметных отличий не имеет, при этом

преобладающими являются непластичные минералы, такие как полевые шпаты (до 70 %), кварц (до 20 %) и прочие (до 10 %). Тонкодисперсная фракция (менее 1 мкм) сложена, в основном, глинистыми минералами - смесью монтмориллоноида в виде бейделлита (60 – 70 %) и гидрослюда типа иллита (2 – 13 %), а также коллоидами (14 – 28 %), тонкодисперсным кварцем (1 – 7 %) и незначительной примесью других минералов (главным образом карбонатов).

Таблица 1 – Влияние степени упорядоченности основного глинообразующего минерала на физико-химические свойства некоторых огнеупорных глинистых пород

Показатель	Глинистое сырье			
	глуховецкий каолин	трошковская глина	журавлиноложский каолин	кайлинская глина
1. Глинообразующий минерал	каолинит	каолинит и галлуазит	каолинит и галлуазит	каолинит и гидрослюда
2. Индекс упорядоченности	0,90	0,38	0,86	0,30
3. Размер частиц, мкм	1,0-1,5	0,1-0,75	1,0-1,5	0,1-0,5
4. Теплота смачивания, Дж/г:				
в естественном состоянии	5,45	5,72	5,3	не опр.
после дезагрегации частиц	5,45	17,14	5,3	не опр.
5. Удельная поверхность, м ² /г	18	70	не опр.	73
6. Суммарная емкость катионного обмена, ммоль-экв на 100 г глины	0,07	0,39	0,13	0,32
в том числе:				
Ca ²⁺	не опр.	0,26	0,06	0,22
Mg ²⁺	не опр.	0,12	0,07	0,09
Na ⁺	не опр.	0,01	0,002	0,01

Кроме того, их основным глинистым минералом является минерал монтмориллонитовой группы - монтмориллоноид со структурной формулой $\{3H_2O[(Na,Mg)_{0,02-0,14}Ca_{0,11-0,30}Al_{0,15-0,39}]\}(Al_{1,49-1,71}Fe_{0,18-0,44}Mg_{0,04-0,27})_2(Si_{4,0-3,51}Al_{0,49-0,0})_4(O_{10,45-9,13}OH_{2,37-1,51})_{12}$ и параметрами решетки: a = 0,517 нм, b = 0,896 нм, c = 1,50 нм. Этот минерал, который диагностируется как бейделлит, обнаруживает изоморфные замещения как в октаэдрическом, так и тетраэдрическом слоях, причем предельное замещение кремния алюминием в тетраэдрическом слое равно 0,49, что подтверждает мнение Р. Грима о существовании в природе минерала со значительно большим замещением, чем 0,20. В анализируемых суглинках он является железистой разновидностью минерала монтмориллонитовой группы, находящегося на стадии превращения от иллита к монтмориллониту.

При выборе глинистого сырья для конкретных керамических технологий необходимо руководствоваться взаимосвязью «*состав - свойства - области применения*» глинистого сырья, которая позволит определиться с путями регулирования его основных технологических свойств. В частности, пригодность глинистого сырья для изготовления керамики с окрашенным черепком (*строительной керамики и майолики*) определяется следующими его свойствами: *по гранулометрическому составу* – это пылеватые глины (с содержанием глинистой фракции от 30 – 45 %) и пылеватые суглинки (содержание глинистых частиц от 10 до 25 – 30 %); *по минералогическому составу* – это легкоплавкое глинистое сырье сложного вещественного состава, грубодисперсная часть (более 5 мкм) которого сложена смесью кварца, полевых шпатов, железистых минералов (чаще всего в форме оксида железа и его гидратов, реже в форме карбоната и сульфидов железа), преимущественно монтмориллонитового типа, с преобладанием минералов монтмориллонитовой группы над гидрослюдой (иногда с незначительной примесью каолинита) в тонкодисперсной части. *По химическому составу* – это кислое и полукислое глинистое сырье с содержанием (в прокаленном состоянии), мас. %: 10 – 20 Al_2O_3 , 65 – 76 SiO_2 , 10 – 20 плавней (других оксидов), в том числе $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3 \%$. *По технологическим свойствам* – это, главным образом, умеренно- и среднепластичное сырье с числом пластичности по Аттербергу от 7 – 12 (характерно для суглинков) до 15 – 18 (в случае пылеватых глин). Пониженная пластичность суглинков (за счет преобладания в вещественном составе неглинистых примесей) обуславливает малую связность глиняных масс, особенно при пластическом способе формования, низкую трещиностойкость сырца при сушке и пониженную прочность изделия после обжига, что определяет необходимость пластификации таких масс либо за счет использования более пластичного природного (глинистого) сырья, либо введением органических пластификаторов. Тип глинистого сырья (суглинки или глины) определяет его поведение в сушке: суглинки чаще всего относятся к мало- или среднечувствительному к сушке глинистому сырью со значениями коэффициента чувствительности к сушке (по Носовой) равными менее 1 и 1 – 1,5 соответственно, в то время как пылеватые глины монтмориллонитогидрослюдистого типа отличаются высокой чувствительностью к сушке ($K_{\text{ч}} > 1,5$), что обуславливает необходимость подбора отощающих добавок с целью доведения $K_{\text{ч}}$ до значений не более 1 – 1,2. *По поведению в обжиге* – это, как правило, неспекающееся глинистое сырье, что характерно для пылеватых суглинков с содержанием глинистой фракции (менее 5 мкм) не более 20 %, или сырье низкотемпературного и среднетемпературного (с температурой полного спекания до 1100 и до 1200 °С соответственно) спекания. В обоих случаях – это легкоплавкое сырье с температурой огнеупорности не более 1200 °С.

При выборе глинистого сырья для *алюмосиликатных огнеупоров* определяющим условием является его повышенная огнеупорность, которая обуславливается химико-минералогическим составом данного сырья. По *вещественному составу* это преимущественно каолинитовые глины (иногда каолинито-гидрослюдистые), по *химическому составу* наиболее качественные

глины характеризуются содержанием Al_2O_3 не менее 30 – 35 % и $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,5$ %, присутствие щелочных оксидов до 1,5 – 2 % (главным образом за счет наличия гидрослюда в тонкодисперсных фракциях) благоприятно сказывается на спекаемости таких глин. Кроме того, полиминеральные огнеупорные каолинито-гидрослюдистые глины в большинстве случаев - среднепластичное глинистое сырье среднетемпературного (до 1300 °С) спекания, в то время как глины каолинового состава, как правило, умереннопластичные (с числом пластичности не более 12 – 15), малочувствительные к сушке и спекающиеся при высоких (более 1300 °С) температурах обжига, что определяет необходимость активации процессов спекания, как при использовании таких глин в отошающей части шамотных масс, так и в качестве глиносвязки.

Таким образом, основными физико-химическими принципами использования пластичного сырья в керамических технологиях является создание благоприятных условий для максимального проявления его потенциальных физико-химических и технологических свойств. Например, для раскрытия пластических и формовочных свойств глинистых пород – это активация процессов коагуляционного структурообразования в их высококонцентрированных водных дисперсиях; для регулирования поведения в сушке – потенциально возможное уменьшение влажности глины в состоянии пластичной консистенции, создание влагопроводящих путей в процессе сушки глиняной массы, обеспечивающих образование трещиностойких структур; для формирования керамических свойств – направленное регулирование процессов структуро- и фазообразования, обеспечивающих формирование необходимой кристаллической фазы с максимально возможным выходом.

В третьей главе (Разработка научной концепции и физико-химических принципов рационального использования непластичного и техногенного сырья в технологии алюмосиликатной керамики) изложены результаты исследований непластичного природного кальций-магнийсиликатного (волластонитовых и диопсидовых пород), алюмосиликатного (цеолитовых и топазсодержащих пород) и техногенного (золосодержащего) сырья, а также физико-химические критерии его использования для регулирования процессов фазообразования в алюмосиликатной керамике.

Перспективность использования *цеолитовых пород* в керамических технологиях определяется особенностями структуры цеолитовых минералов, представляющей собой кристаллический трехмерный каркас, пронизанный в нескольких направлениях крупными полостями (порами, каналами), и уникальными свойствами (собственной низкой чувствительностью к сушке и псевдопластичностью), благодаря которым цеолитовая порода представляет интерес как основное сырье для строительной керамики, а также как добавка, позволяющая регулировать технологические свойства глинистых пород.

Из кальций-магнийсиликатного сырья наибольший интерес представляют *диопсид- и волластонитсодержащие породы* благодаря коротко-столбчатой (диопсид) и игольчатой (волластонит) форме частиц породообразующих минералов. В частности, игольчатоволокнистый габитус кристаллов волластонита с длиной иглы от 20 до 200 мкм (рисунок 2), сохраняющийся при

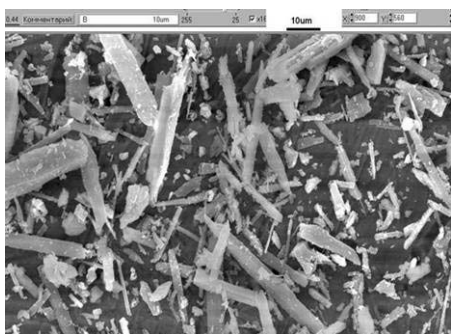


Рисунок 2 – Электронный микроснимок волластонитовой породы в исходном состоянии; $\times 2400$

температурах нагрева до $1000 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, определяет возможность использования волластонитовых пород как структурообразующей добавки армирующе-упрочняющего действия для получения керамических материалов с повышенной прочностью (например, в строительной керамике), а также в составах керамических покрытий.

Целесообразность использования в технологии керамических материалов низкокальциевых золосодержащих отходов от сгорания твердого топлива обусловлена

особенностями их химико-минералогического состава (близостью к составам легкоплавкого глинистого сырья) и структуры (малой насыпной массой за счет наличия полых сферических частиц диаметром от 20 до 250 мкм с толщиной стенки от 2 до 7 мкм) исследуемых зольных компонентов (рисунок 3), что свидетельствует о возможности замены ими части глинистого сырья, а также

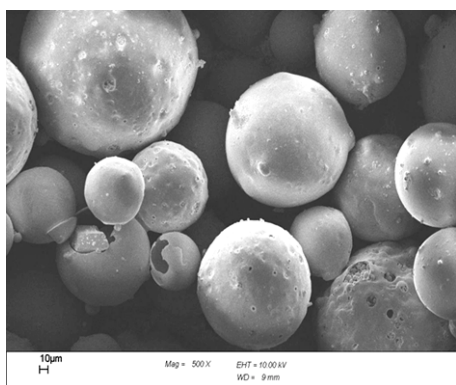


Рисунок 3 – Электронный микроснимок зольных микросфер в исходном состоянии; $\times 500$

применения их в качестве отошающих и порообразующих добавок в керамические массы.

Одной из важнейших проблем в силикатных технологиях является расширение отечественной сырьевой базы за счет привлечения ранее не используемого сырья. В этом отношении представляет интерес такой природный фторалюмосиликат как топаз, поскольку продуктом термической диссоциации топаза является игольчатый муллит, способный армировать керамическую матрицу и, тем самым, улучшать термомеханические свойства изделий.

Кроме того, газообразные фторидные соединения, выделяющиеся в момент распада топазовой структуры, представляют интерес как минерализаторы в керамических массах.

Установлено, что особенности химико-минералогического состава природного топазсодержащего сырья, часто находящегося в смеси с кварцем, вносят коррективы в характер протекания процессов фазообразования при термической деструкции топаза в интервале температур $850 - 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае преобладания в составе породы кварца над топазом кварцевая составляющая выступает в качестве инициатора процесса синтеза муллита, облегчая зародышеобразование муллита и обеспечивая перестройку структуры топаза при более низкой температуре, чем в породе с превалированием топаза ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно).

Исследование процессов фазообразования, протекающих при разложении топазсодержащих компонентов, позволило предложить дополнения к общепринятому изображению реакции разложения топаза, согласно которым формирование конечных продуктов термодиссоциации топаза (игольчатого

муллита и газообразного тетрафторида кремния) протекает через стадию образования промежуточных продуктов – кремнезема в виде кристобалита и реакционного газообразного фтористого водорода:

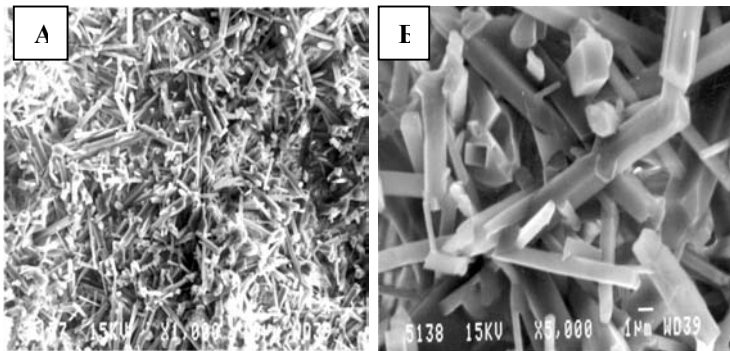
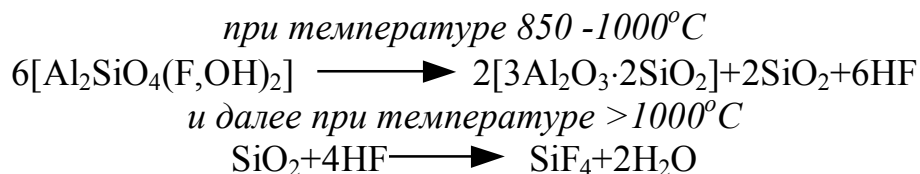


Рисунок 4 - Электронные микроснимки продукта обжига топазового концентрата при температуре 1400 °; А – х 1000; Б – х 5000

Игольчатый и волокнистый габитус муллита, образующегося при разложении топаза (рисунок 4), свидетельствует о существенной роли парогазового массопереноса в формировании муллита и определяет перспективность его использования в различных композиционных материалах благодаря армирующей роли кристаллического сростка.

Приведение областей варьирования химических составов рассматриваемых глинистого и непластичного силикатного природного и техногенного сырья к тройной диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - R$ (где R - сумма всех остальных оксидов в прокаленном состоянии, мас. %) позволяет прогнозировать возможность и целесообразность их сочетания в композициях с глинистым сырьем (рисунок 5). Например, частичное перекрывание областей химических составов зольных компонентов и легкоплавких глинистых пород, и более того, включение области состава цеолитовых пород в область химических составов легкоплавких глинистых пород, свидетельствует о возмож-

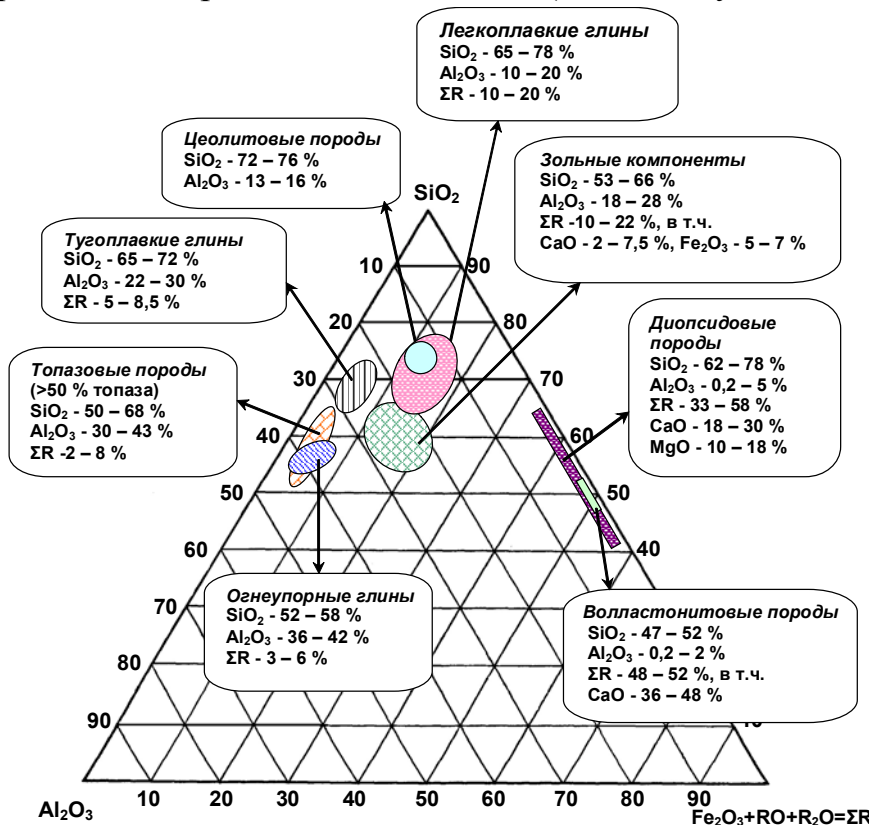


Рисунок 5 – Концентрационная диаграмма расположения природного и техногенного сырья для алюмосиликатной керамики в зависимости от химического состава

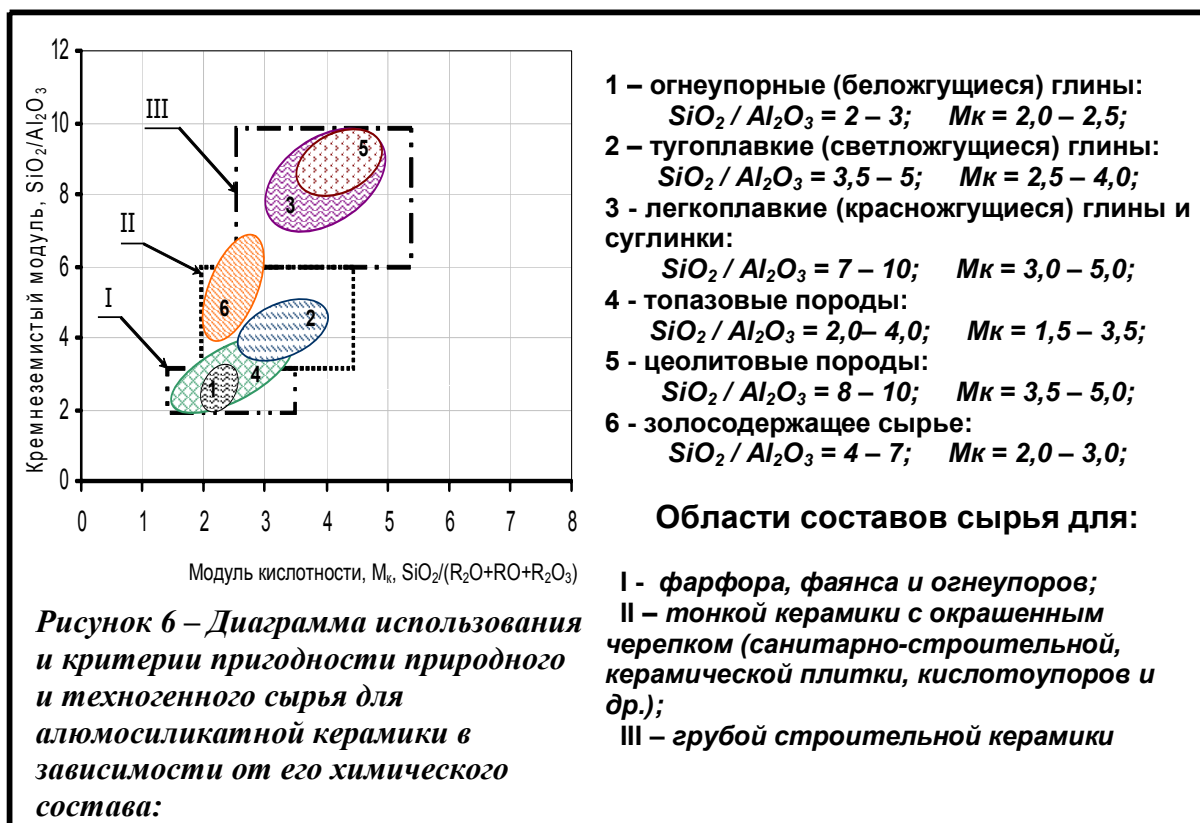
ности использования данных видов непластичного сырья для регулирования технологических свойств легкоплавких глин и суглинков и целесообразности применения их в качестве корректирующей добавки или основного сырья в технологиях керамики с окрашенным черепком, в том числе строительной керамики.

Близость химических составов *топазсодержащего сырья* с химическими составами огнеупорных и тугоплавких глинистых пород определяет перспективность использования его как в технологиях алюмосиликатных огнеупоров, так и керамики с белым (фарфора и фаянса) и со светлоокрашенным черепком (майолики, кислотоупоров, ангобов и др.).

Обособленность расположения на диаграмме областей природного кальций-магнийсиликатного сырья (*волластонитовых и диопсидовых пород*) обуславливает их специфическую роль в структуро- и фазообразовании в композициях с глинистым сырьем в отличие от алюмосиликатных добавок и свидетельствует о возможности протекания твердофазовых реакций с образованием новых структур типа анортита и кордиеритоподобных фаз.

Таким образом, основными *физико-химическими принципами* рационального использования непластичного силикатного сырья в керамических технологиях являются принципы: а) соответствия химических составов компонентов алюмосиликатных масс и б) характер химического взаимодействия между ними с формированием необходимых фаз при синтезе керамических материалов.

На основании проведенных исследований *предложена диаграмма* и определены *критерии возможного использования* (рисунок 6) глинистого сырья и корректирующих непластичных силикатных добавок природного и



техногенного происхождения в технологиях алюмосиликатной керамики, которые условно разделены на добавки *армирующе-упрочняющего действия* – кальций-магнийсиликатное сырье (диопсидовые и волластонитовые породы) и алюмосиликатное сырье (топазсодержащие породы); и *порорегулирующего действия* – природное сырье со структурной пористостью порообразующего минерала (цеолитовые породы) и техногенные добавки с собственной пористой макроструктурой (низкокальциевые золы и зольные микросферы), обусловленной условиями их образования (таблица 2, 3).

Эффект действия корректирующих добавок в алюмосиликатных композициях определяется их дисперсностью (размером зерен), содержанием в массе, видом и качеством глинистого сырья, а также температурными условиями термообработки изделий.

Четвертая глава (Пути и методы управления процессами повышения качества строительной, теплоизоляционной и фильтрующей алюмосиликатной керамики) посвящена проектированию составов и разработке технологии строительной керамики отделочного, стенового и теплоизоляционного назначения, а также пористой фильтрующей керамики на основе композиций легкоплавкого глинистого сырья с непластичными природными (волластонитовыми, диопсидовыми и цеолитовыми) породами и техногенными (золосодержащими) компонентами.

В направлении *повышения трещиностойкости кирпича-сырца* на основе обводненных и высокочувствительных к сушке легкоплавких глинистых пород (за счет доминирования монтмориллонита над гидрослюдой в тонкодисперсной части) наибольшую эффективность проявила цеолитовая порода с содержанием цеолитовых минералов не менее 60 %, при введении которой уже в количестве 10 – 15 % происходит резкое снижение коэффициента чувствительности к сушке в 3,5 – 4 раза без ухудшения связности массы (рисунок 7), что объясняется особенностями строения цеолитовых минералов, в частности,

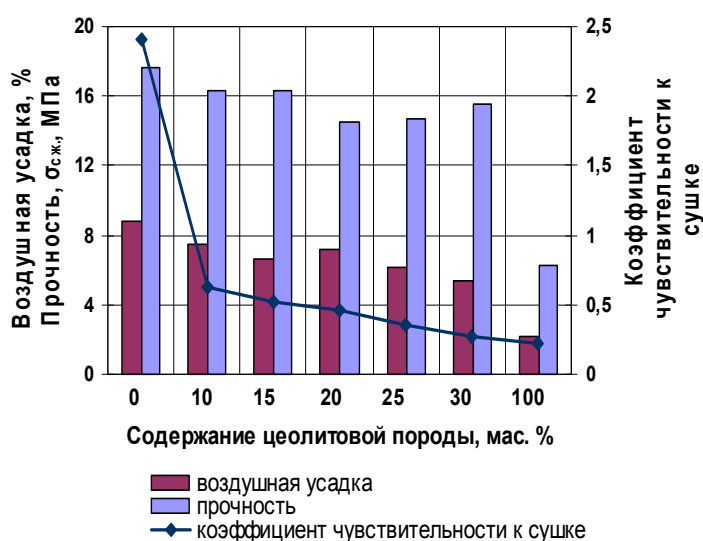


Рисунок 7 – Влияние добавки цеолитовой породы на технологические свойства легкоплавкой глины

возможностью вхождения свободной воды керамической массы в полости каркасной структуры цеолитов. Установленное разувлажняющее и отошающее действие цеолитовых пород позволило разработать *способ регулирования формовочных и сушильных свойств высокочувствительного к сушке глинистого сырья* путем перераспределения соотношения между свободной и связанной водой в составе керамической массы за счет перевода части свободной воды, вносимой с

Таблица 2 –Физико-химические критерии и области использования природных добавок *армирующе-упрочняющего* действия в технологии алюмосиликатной керамики

Порода	Фракция, мм	Содержание, мас. %	Другие компоненты массы	Температура обжига, °С	Фазовый состав керамики*	Характер действия / роль	Области применения
Природное кальций-магнийсиликатное сырье							
Волластонитовая	грубая <1	10-20	легкоплавкие глины и суглинки	950-1000	муллитоподобная фаза, кварц, волластонит , стеклофаза	наполнитель / армирование	Строительная керамика
	0,1-0,3	50-60	все разновидностей глин	1000-1050	то же	то же	Пористая керамика с размером пор 40-60 мкм
	тонкая <0,063	10-20	комбинации легкоплавких или тугоплавких глин с карбонатным сырьем	1000-1050	муллитоподобная фаза, кварц, анортит , остаточный волластонит , стеклофаза	наполнитель / кристаллообразующий компонент	Объемноокрашенная строительная керамика
	<0,063	20-30	тугоплавкие и огнеупорные глины	1000-1050	то же	то же	Ангобы
Диопсидовая	грубая 0,1-0,3	50-60	тугоплавкие и огнеупорные глины	1000-1050	муллитоподобная фаза, кварц, диопсид , стеклофаза	наполнитель / армирование	Пористая керамика с размером пор 20-30 мкм
	тонкая <0,063	10-20	легкоплавкие и тугоплавкие глины	1000-1050	муллитоподобная фаза, кварц, анортит , остаточный диопсид , стеклофаза	наполнитель / кристаллообразующий	Майолика строительная и бытовая
	<0,063	50-60	тугоплавкие и огнеупорные глины	1000-1050	то же	то же	Пористая керамика с размером пор 2-3 мкм

Примечание: здесь и далее выделены фазы, вносимые с добавкой или формирующиеся за ее счет

Продолжение таблицы 2 – Физико-химические критерии и области использования природных добавок ***армирующие-упрочняющего действия*** в технологии алюмосиликатной керамики

Порода	Фракция мм	Содержа- ние, %	Другие компо- ненты массы	Температура обжига, °С	Фазовый состав керамики*	Характер действия / роль	Области применения
<i>Природное алюмосиликатное сырье</i>							
Топазовая: кварцтопазовые породы (содержание топаза -10-50 %)	грубая: 2-0 тонкая: <0,063	20-70 0,5 – 3	огнеупорные глины	1350-1450	муллит призматичес- кий и игольчатый , кристобалит, стеклофаза	кристаллообра- зующий компонент	Алюмосиликатные огнеупоры (полу- кислые и шамот- ные) То же
			огнеупорные глины и каолины	1350-1450	муллит призматический, кристобалит, стеклофаза	минерализатор	
			смеси огнеупор- ных глин и каоли- нов с глиноземом в стехиометрии муллита	1350-1400	муллит, стеклофаза	минерализатор	Муллитовая керамика и огнеупоры
			смеси оксидов в стехиометрии муллита	1600-1650	муллит удлиненно- призматический	минерализатор	Муллитовая керамика и огнеупоры
			смеси талька, огнеупорных глин и каолинов с глино- земом в стехиомет- рии кордиерита	1300-1350	кордиерит, стеклофаза	минерализатор	Кордиеритовая керамика
топазовые породы и топазовый концентрат (содержание топаза более 50 %)	<0,063	0,5-2	смеси оксидов в стехиометрии кордиерита	1350-1380	кордиерит	минерализатор	Кордиеритовая керамика
			огнеупорные глины и каолины	1350-1450	муллит игольчатый и призматический	кристаллообра- зующий компонент	Алюмосиликатная керамика и огнеупоры

Таблица 3 – Физико-химические критерии и области использования непластичных добавок *порегулирующего действия* в технологии алюмосиликатной керамики

Порода	Фракция мм	Содержание, %	Другие компоненты массы	Температура обжига, °С	Фазовый состав керамики*	Характер действия / роль	Области применения
<i>Природное сырье со структурной пористостью породообразующего минерала</i>							
Цеолитовая	<i>грубая:</i> 1-0	10 - 30	легкоплавкие глины и суглинки с числом пластичности не менее 10	950-1050	Муллитоподобная фаза, кварц, стеклофаза	Разувлажнитель/плавень	Строительная керамика
	<i>тонкая:</i> <0,063	До 20	все разнообразно-сти глин	Более 1000	Муллитоподобная фаза, кварц, стеклофаза	Плавень	Майолика строительная и бытовая
	<0,063	50-90	тугоплавкие и легкоплавкие глины и суглинки	1000-1050	Муллитоподобная фаза, кварц, стеклофаза	Структурообразующий компонент, плавень	Теплоизоляционная керамика
<i>Техногенные компоненты с собственной пористостью</i>							
Золосодержащие компоненты: <i>золы низкокальциевые (CaO ≤ 10%)</i> <i>зольные микросферы</i>	<i>дисперсность исходная</i>	10-40	легкоплавкие глины и суглинки	950-1050	муллитоподобная фаза, кварц, анортит , стеклофаза	поро- и кристаллообразующий компонент	Стеновая строительная керамика
	то же	10-40	легкоплавкие глины и суглинки	950-1050	муллитоподобная фаза, кварц, анортит , стеклофаза	то же	Стеновая строительная керамика
	то же	40-90	то же	950-1050	то же	то же	Теплоизоляционная строительная керамика

обводненной глинистой породой, в связанное состояние путем усвоения ее цеолитовыми минералами с каркасно-полостной пористостью.

Выбор возможных путей получения высококачественной строительной керамики фасадного назначения на основе низкосортного глинистого сырья определялся повышенными требованиями к декоративности лицевых поверхностей в сочетании с высокой прочностью и морозостойкостью готового изделия.

Установление причинно-следственной взаимосвязи вещественного состава легкоплавкого глинистого сырья и образования сульфатных высолов на поверхности керамических изделий позволило разработать *два способа устранения сульфатных высолов* на рабочих поверхностях фасадных керамических материалов путем создания влаго- и паронепроницаемых пленочных покрытий.

Устранение высолообразования достигается за счет блокирования сквозных пор на лицевой поверхности кирпича-сырца путем уплотнения поверхностных слоев изделия коагуляцией и флокуляцией глинистых частиц при нанесении растворов полиакриламида плотностью $1,02 - 1,06 \text{ г/см}^3$ или внутриводной кристаллизацией при сушке компонентов покрытия, используемых в виде насыщенных растворов кальцинированной соды, борной кислоты, буры, а также смеси борной кислоты и кальцинированной соды. Это позволяет направленно регулировать влагоперенос с лицевых поверхностей на нерабочие и исключать опасность появления на них сульфатных высолов. Оба способа прошли апробацию в промышленных условиях.

Другим направлением повышения качества лицевой строительной керамики явилось как объемное окрашивание керамической матрицы, так и сокрытие красной керамической основы цветным ангобным покрытием.

Получение *окрашенного в объеме* керамического кирпича на основе легкоплавкого глинистого сырья возможно двумя путями: а) по широко известному способу отбеливания красножгущихся глин до желтых тонов карбонатсодержащей добавкой; б) путем комбинации разнородного глинистого сырья.

Разработанный *способ получения высокопрочного светложгущегося керамического кирпича* на основе низкосортного красножгущегося глинистого сырья базируется на принципе активации процессов структурообразования и формирования окраски керамической массы за счет использования комплексной минеральной добавки, состоящей из осветляющего компонента (карбонатного мергеля с содержанием известняка не менее 75 %) в количестве 25 – 30 % и упрочняющего компонента – тонкодисперсной волластонитсодержащей породы или продукта ее обогащения – волластонитового концентрата – в количестве 10 – 20 %, присутствие которых обуславливает создание в керамической матрице пространственного каркаса из взаимно переплетенных игл, что обеспечивает керамическому изделию постоянство размеров, высокую прочность и морозостойкость. Кроме того, присутствие волластонита как кальцийсодержащего компонента в композициях с легкоплавкими глинами и карбонатными добавками подкрепляет их

осветляющее действие, обеспечивая полноту протекания реакций синтеза железосодержащих соединений с бесцветной или малоинтенсивной окраской.

В основе разработанных *принципов проектирования светлоокрашенного* конструкционного керамического кирпича с использованием красножгущихся глин в комбинациях с беложгущимся, светложгущимся и карбонатсодержащим глинистым сырьем лежит комплекс особенностей химико-минералогического состава рассматриваемых разновидностей глинистого сырья, в частности выполнение условия предельно допустимого содержания оксидов железа и кальция в химическом составе сырья. Установлено, что в случае использования светложгущихся глин с содержанием красящих оксидов 1,5 – 2,5 % возможно введение красножгущегося глинистого сырья (с содержанием Fe_2O_3 более 3 %) в массу до 50 %. При этом валовое содержание СаО в обеих пробах не должно превышать 10 мас. %. В зависимости от общего содержания оксидов СаО и Fe_2O_3 в массе варьируется цвет получаемого керамического черепка. Например, содержание оксида железа от 2 до 2,5 % и оксида кальция от 3 до 4 % в керамической массе обеспечивает светло-желтый цвет керамического кирпича.

Для улучшения декоративных свойств и расширения цветовой палитры лицевой керамики на основе легкоплавких глин за счет *сокрытия красной основы* керамической матрицы путем нанесения *защитно-декоративных покрытий* разработаны *составы ангобов на основе беложгущихся или светложгущихся глин* (50–60 мас.%) с использованием волластонитсодержащей добавки (20 – 30 мас. %) в качестве структурообразующего компонента и боя бесцветного прозрачного стекла (10 – 20 мас. %), выполняющего функции плавня. Игольчатая форма кристаллов волластонита обеспечивает хорошую укрывистость ангобного покрытия, а в сочетании с боем стекла – адгезионную прочность покрытия. Блокирование открытых пор на лицевой поверхности изделия за счет плотнospеченного ангобного слоя, приводящее к снижению общей влагонасыщенности изделия в процессе службы в строительных сооружениях, при достаточной прочности сцепления декоративного слоя с керамической основой не снижает морозостойкость декорированной облицовочной керамики. Предложенные составы ангобов прошли апробацию в условиях действующего производства лицевого керамического кирпича. Разработанные покрытия помимо использования их непосредственно как ангобов, рекомендуются также в качестве промежуточного слоя, маскирующего цвет керамической основы, с последующим нанесением легкоплавких прозрачных глазурей, что позволяет исключить использование дорогостоящих глухих глазурей в технологиях глазурованной облицовочной керамики.

При разработке составов *теплоизоляционной строительной керамики* ориентировались на установленные принципы создания и регулирования строения порового пространства керамической матрицы за счет использования нетрадиционных связующих и непластичных природных и техногенных компонентов, в частности, за счет использования природного псевдопластичного компонента с внутрикристаллической пористой структурой основного порообразующего минерала – цеолитовой породы, и непластичных техногенных компонентов с собственным высокопористым

строением – золосодержащих отходов от горения твердого топлива в виде золы-уноса и зольных микросфер.

Порообразующее действие золы и зольных микросфер в керамических композициях с легкоплавкими глинами (рисунки 8 и 9) обусловлено как особенностями строения (присутствием полых сферических частиц) и состава (наличием остаточного топлива в золе) самих зольных компонентов, так и препятствующими усадке при спекании физико-химическими процессами в системе «глина – зола» и «глина – зольные микросферы» (синтеза анортита, протекающего с увеличением молярного объема).

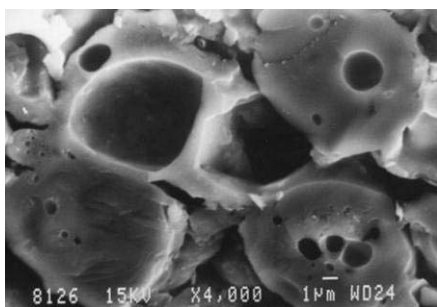


Рисунок 8 – Электронные микроснимки образцов из композиции легкоплавкой глины (70 %) и золы (30 %), обожженных при температуре 1000 °C; x 4000

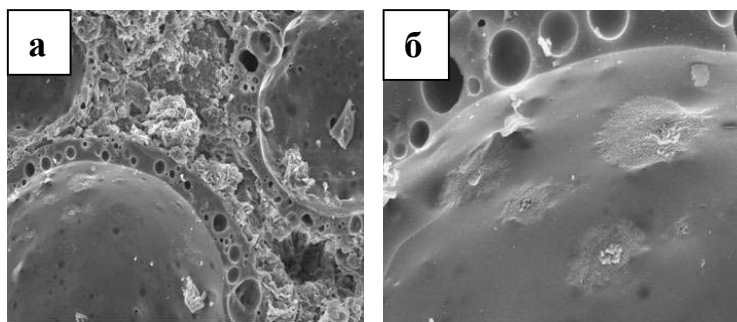


Рисунок 9 – Электронные микроснимки образцов из композиций легкоплавкой глины (80 %) и зольных микросфер (20 %), обожженных при температуре 950°C; а – x 1000; б – x 4000

При использовании золы-уноса и зольных микросфер в технологии керамического кирпича пластического формования их предельное содержание в композициях с легкоплавкими глинами с числом пластичности не ниже 10 ограничивается 40 и 20 мас. % соответственно по причине ухудшения формовочных свойств зологлиняных масс.

Исследования по возможности применения зольных микросфер в технологии керамического кирпича *полусухим способом* в составе предельно-отощенных зологлиняных композиций с содержанием зольных микросфер в количестве от 30 до 80 – 98 мас. %, в которых золосодержащий материал играет роль структурообразующего компонента, а глинистая порода выполняет функции лишь связующей составляющей, выявили необходимость изыскания путей пластификации зологлиняных масс.

Поиск компромисса между высокой пористостью и достаточной прочностью керамических материалов на основе предельно-отощенных композиций зольных микросфер с легкоплавкой глиносвязкой позволил предложить *способ приготовления полусухих масс* из указанных композиций, согласно которому зольные микросферы предварительно увлажняются глиняным шликером, после чего увлажненный отощитель смешивается с подготовленной глиносвязкой. Такой способ приготовления пресспорошка обеспечивает тесный контакт между увлажненной непластичной частицей и глиносвязкой, тонкодисперсная часть которой адгезионно схватывается с поверхностью микросферы и прочно удерживается на ней. Для усиления связующего действия глиняного шликера при увлажнении зольных микросфер параллельно проводились исследования по использованию в составе шликера

(рисунок 10): а) добавки сульфитно-спиртовой барды (лигносульфоната кальция) в количестве до 10 % от массы твердого в шликере; б) добавки 85 %-ной фосфорной кислоты в количестве 5 % (на сухое вещество). Установлено,

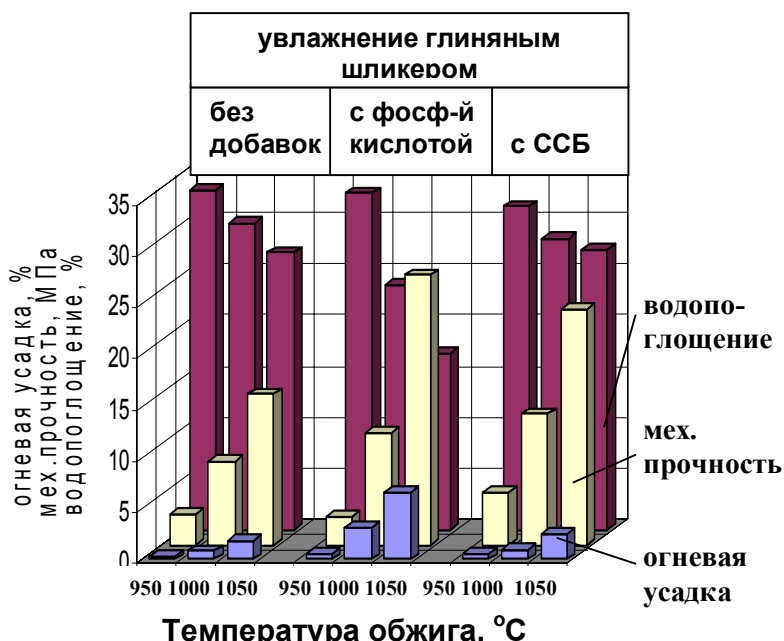


Рисунок 10 – Влияние вида связки и температуры обжига на керамические свойства образцов из композиций легкоплавкой глины (40 мас. %) и зольных микросфер (60 мас. %)

что применение глиняного шликера как с фосфорной кислотой, так и с сульфитно-спиртовой бардой обеспечивает получение прессовок с четкими гранями и повышенной прочностью в высушенном состоянии.

Такое действие комплексных связок в случае использования глинолигносульфонатного шликера обусловлено клеящим действием смолистых и сахаристых компонентов сульфитно-спиртовой барды, а в случае глинофосфатного

шликера – адгезионным склеиванием частиц и образованием водородных связей фосфатных анионов с поверхностью непластичных частиц, что обеспечивает получение при температуре обжига 1000 - 1050 °C керамического кирпича с объемной массой 1200 - 1300 кг/м³ маркой не ниже М 125 – 150.

Использование легкоплавких глин в смесях с зольными микросферами не обеспечивает получение керамики с объемной массой ниже 1100 кг/м³, поэтому для создания менее плотной структуры керамического изделия необходима замена глинистой составляющей на псевдопластичную цеолитовую породу как компонент с собственной структурной пористостью. Увлажнение композиций глинолигносульфонатным шликером и обжиг изделий при температуре 1000 °C обеспечивают получение прочного (с прочностью на сжатие 17 – 22 МПа в зависимости от степени отошения) и высокоэффективного керамического кирпича объемной массой 1030 – 1100 кг/м³ с минимально гарантированной маркой не ниже М 100. Поднятие температуры обжига до 1050 °C уплотняет и упрочняет керамическую матрицу, что обуславливает увеличение объемной массы изделия до 1150 – 1200 кг/м³ и повышение марки керамического кирпича до М 150 – М 175.

Таким образом, выявлено, что использование *цеолитовой породы* при температурах до 1000 °C в количестве до 20 % в композициях с легкоплавким глинистым сырьем сводится к отошающему действию, а при температурах более 1000 °C – к функциям плавня. Повышение содержания цеолитовой породы до 50 – 90 % обеспечивает формирование высокопористой структуры керамической матрицы. Применение *золосодержащих компонентов* в

количестве до 20 (зольных микросфер) – 40 % (зола-унос) позволяет получать стеновую строительную керамику пониженной плотности, а от 40 до 90 %-высокоэффективную теплоизоляционную керамику.

Получение алюмосиликатной керамики *фильтрующего* назначения проводилось с использованием в непластичной части таких нетрадиционных материалов, как волластонитовых пород Синюхинского месторождения в качестве основного компонента (наполнителя) и цеолитсодержащих пород Сахатинского месторождения наряду с пластичной тугоплавкой глиной в связующей части керамических масс. Создание и регулирование *строения порового пространства* проводилось комбинацией традиционных способов воздействия на структуру керамических материалов: а) применением наполнителя (волластонитовой породы) узкофракционного состава - (0,15 - 0,1) и (0,2 - 0,15) мм; б) природой связки (глинистой и цеолитовой пород); в) соотношением связки (от 5 до 50 %) и наполнителя (от 50 до 90 %); г) использованием выгорающей добавки - лигнина (от 5 до 10 % сверх 100 %). Разработанная пористая керамика на основе волластонитовых и цеолитовых пород отвечает требованиям по открытой пористости (30 – 40 %) и размеру пор (от 80 – 100 до 20 – 40 мкм), значительно превосходит по прочности (30 – 40 МПа против регламентируемой в 8 – 25 МПа в случае сквозной проницаемости) керамику аналогичного назначения из традиционного сырья. Повышенная прочность поризованной керамики реализуется за счет игольчатого габитуса частиц волластонита, армирующих керамическую матрицу и придающих материалу высокую прочность при большой пористости.

В пятой главе (Управление процессами структуро- и фазообразования в технологии алюмосиликатных огнеупоров на основе природного сырья) рассматриваются вопросы направленного воздействия на процессы структурообразования в огнеупорных глиносодержащих массах, обеспечивающего активацию процессов синтеза муллита и спекания муллитосодержащей керамики. На практике это реализовалось двумя приемами: а) улучшением пластических свойств и спекаемости глиносвязки за счет механической ее активации и б) регулированием процессов синтеза и спекания керамической матрицы путем введения стеклообразующих и минерализирующих добавок.

Особое внимание было уделено проблеме расширения возможностей применения сухарных каолиновых глин, которые пока используются преимущественно в отошающей части алюмосиликатных огнеупоров (полукислых и шамотных), поскольку целый комплекс их специфических свойств, таких как низкие пластичность и связующая способность в природном (необработанном) состоянии, слабые размокаемость и набухаемость, практическая невозможность тонкого диспергирования в промышленных дезинтеграторах, неполная дезагрегация в процессе измельчения в шаровых и трубных мельницах при сухом помоле затрудняют практическое использование сухарных глин в качестве глиносвязки.

Выявлено, что сухарность (непластичность) каолиновых глин обусловлена цементирующим действием минералов-коллоидов, состоящих на

70 – 80 % из коллоидных гидрооксидов алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гелей SiO_2 , которые в природных условиях в результате коагуляции противоположно заряженных частиц существуют в виде алюмокремневых гелей. На примере сухарных трошковских и катомских глин установлено, что их глинистая частица представляет собой сложный агрегат, состоящий из кристаллического ядра (частиц каолинита или галлуазита различной степени водности), окруженного оболочкой из коллоидов. Неупорядоченность структур глинистых минералов (индекс упорядоченности каолинита по Хинкли равен 0,3 - 0,6) обуславливает повышенную активность кристаллического ядра, которая, согласно предложенной модели, реализуется адсорбцией положительно заряженных алюмокремневых гелей, образующих тончайшие оболочки вокруг кристаллических ядер (глинистых частиц) и прочно удерживаемых за счет действия электростатических сил взаимного притяжения. Вероятно, именно по этой причине не удастся выделить коллоиды из сухарных глин простым отмучиванием. Поэтому для проявления истинных технологических свойств сухарных глин необходима полная дезагрегация их глинистых частиц, которая может быть достигнута в результате интенсивного механического воздействия на подобное глинистое сырье. Процесс измельчения сухарных глин может сопровождаться как простым разрушением агрегатов глинистых частиц (например, в шаровой мельнице и пневмоимпульсном измельчителе), так и диспергированием и активированием последних (в случае измельчения в высокоскоростном дезинтеграторе и центробежно-планетарных мельницах). Согласно рентгенографическим данным значительная аморфизация глинистого минерала имеет место при продолжительности воздействия от 30 до 60 мин в центробежно-планетарной мельнице М - 3, особенно в случае измельчения в воздушной среде по сравнению с измельчением в воде, поскольку наличие водных оболочек вокруг зерен измельчаемого материала резко снижает трение между зернами, их деформацию в ходе помола и аморфизацию приповерхностных слоев. Ухудшение кристалличности и, как следствие, увеличение «диффузности» рентгеновских рефлексов каолинита обусловлены деформацией и частичным разрывом слабых s -связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}^{\text{VI}}$ между тетраэдрическим и октаэдрическим слоями, а также связей $\text{Al} - \text{OH}$ октаэдрического слоя, хотя, судя по ИК-спектрам поглощения, полного разрыва этих связей не происходит.

Механическая активация в значительной степени определяется интенсивностью механического воздействия, то есть энергонапряженностью аппаратов – активаторов. По возрастающему активационному действию, оказываемому на структуру сухарной глины (на примере трошковской глины), диспергированной в воздушной среде, используемые аппараты – измельчители располагаются в следующей последовательности (рисунок 11): шаровая мельница – установка пневмоимпульсного измельчения – центробежно-планетарная мельница М-3 – дезинтегратор Д73Б – центробежно-планетарная мельница ЭИ 2х150 (20g) – центробежно-планетарная мельница ЭИ 2х150 (40g).

Дезагрегация и активация глинистых частиц сухарных глин в процессе механической обработки вызывает существенное изменение их физико-

химических и технологических свойств. В частности, устранение цементирующего действия коллоидов в сухарных глинах обуславливает их повышенную гидрофильность, оцениваемую увеличением теплоты смачивания с 4,1 – 5,7 до 14,7 – 17,1 Дж/г. Активация процессов коагуляционного структурообразования при взаимодействии с водой дезагрегированных глинистых частиц обеспечивает перевод сухарных глин из группы умереннопластичного с числом пластичности по Аттербергу, равным 10, в высокопластичное глинистое сырье с числом пластичности 25 – 30, из слабонабухающего – в сильнонабухающее (с увеличением набухаемости в 1,5 – 2 раза), из группы малочувствительного к сушке – в высокочувствительное к сушке глинистое сырье. Совмещение процессов диспергирования и активации сухарных глин в установке пневмоимпульсного измельчения и в высокоскоростном дезинтеграторе, а тем более в центробежно-планетарных мельницах обеспечивают интенсификацию процесса спекания в 1,5 – 2 раза по сравнению с измельчением в шаровой мельнице.

Для активизации процессов фазообразования в огнеупорных каолиновых глинах впервые опробовалась добавка природного фторалюмосиликата – топазсодержащего сырья. С этой целью использовалась кварцтопазовая порода с преобладающим содержанием кварца над топазом (66 и 33 % соответственно) и топазовая порода с содержанием топаза до 55 % и кварца до 43 % в количествах 1, 2, 3, 5, 10, 20 и 25 мас. %.

Выявлено, что характер действия собственно топаза на физико-химические процессы в каолиновой глине в интервале температур 1000 – 1350 °С определяется его количеством.

В частности, топаз в малом количестве (0,5 – 1 %) интенсифицирует процесс формирования муллита короткопризматического габитуса с размером частиц от 0,5 до 1 мкм и кристобалита, что проявляется в снижении температуры синтеза муллита на 50 °С (с 1100 до 1050 °С) и температуры появления кристобалита на 100 °С (с 1100 до 1000 °С), повышении выхода (на 35 – 40 %) и совершенствовании структуры муллита в глинотопазовых композициях, на что указывают изменение интенсивности отражений его

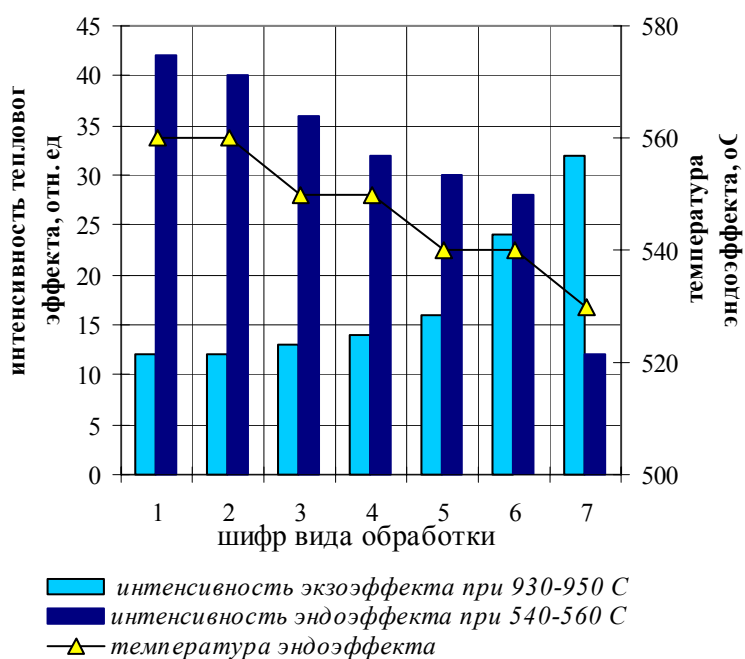


Рисунок 11 – Влияние типа активатора на кривые ДТА продуктов измельчения сухой глины в воздушной среде в течение 30 мин: 1 – исходная, 2 – измельченная в шаровой мельнице; 3 – пневмоимпульсным способом; 4 – в ЦПМ М-3; 5 – в высокоскоростном дезинтеграторе; 6 – в ЦПМ ЭИ 2х150 (20 г); 7 – в ЦПМ ЭИ 2х150 (40г)

дифракционных максимумов, соответствующих значениям индексов плоскостей hkl (110), (210), (120), а также увеличение отношения глубины полосы R, разделяющей эти отражения, к их интенсивности.

Кинетические исследования влияния добавок топаза на синтез муллита в огнеупорной глине показали, что минерализирующее действие малых добавок топаза при кратковременном нагреве каолинита (до 1 часа) сводится к активационному действию выделяющихся при разложении топаза газообразных фторидов на образование муллита из каолинита, формирующегося до температур 1100 – 1200 °С. Появляясь гораздо раньше (при температуре 850 – 900 °С), чем начинается этот синтез, летучие химически активные фтористые соединения, омывая поверхность промежуточных продуктов термодеструкции каолинита и взаимодействуя с ними, увеличивают дефектность и реакционность их поверхности и ускоряют, тем самым, процесс твердофазового муллитообразования (константа скорости реакции синтеза муллита при температуре 1350 °С в глине без топаза составляет 0,02 мин⁻¹, с добавкой 0,5 % топаза – 0,16 мин⁻¹).

Расчет величины энергии активации процесса синтеза муллита в огнеупорной глине в присутствии топаза показал, что введение топазсодержащего компонента как в виде малых добавок (до 2 % в пересчете на топаз), так и в более значительном количестве (от 2 % до 14 %) в огнеупорную глину обеспечивает резкое снижение энергетического барьера, необходимого для осуществления реакции синтеза муллита. Например, энергия активации синтеза муллита в глине без топаза равна 200 кДж/моль, а при введении 2 % топазового концентрата снижается до 25 кДж/моль, что позволяет говорить о каталитической активности продуктов термораспада топаза в топохимическом процессе синтеза муллита из каолинита.

По мере развития процесса во времени расширяются функции продуктов разложения топаза. В частности муллит из топаза, появляющийся первым (начиная с температуры 850 °С), с одной стороны, частично растворяясь в образовавшемся силикатном расплаве, обеспечивает появление в нем сиботаксических групп, соответствующих составу муллита, и ускоряет его перекристаллизацию. Этому содействуют газообразные фториды, которые, частично растворяясь в стеклофазе, уменьшают ее вязкость и также облегчают условия перекристаллизации муллита, снижая температуру его синтеза, повышая выход и улучшая структуру, тем самым, активируя процесс в целом. На совершенствование под влиянием летучих фторидов структуры муллита как продукта топохимического разложения каолинита (формирующегося до 1200 °С), так и перекристаллизованного (при температуре 1200 °С и более), в глинотопазовых композициях указывает изменение параметров характеристических рентгеновских рефлексов муллита (площади, интенсивности и интегральной ширины).

Минерализирующее действие малых добавок топаза (до 1 %) на процесс формирования вторичного муллита в смесях высокочистого *каолина с подшихтовкой глиноземом* в стехиометрии муллита сводится, как и в случае огнеупорных глин, к комплексному влиянию продуктов его термораспада –

муллита и газообразных химически активных фторидных соединений. При этом фториды при синтезе муллита играют двойную роль. Во-первых, эти активные фторсодержащие газы *увеличивают дефектность и реакционность* промежуточных продуктов термодеструкции каолинита и ускоряют, тем самым, процесс синтеза первичного муллита. Кроме того, уменьшая вязкость стеклофазы, они создают благоприятные условия для *растворения и перекристаллизации* первичного муллита. Во-вторых, одновременно воздействуя на кристаллическую решетку глиноземистого компонента и повышая степень ее дефектности, облегчают условия синтеза вторичного муллита (за счет связывания кремнезема). Что касается муллита, как основного продукта разложения топаза, то действие его на синтез муллита в каолинито - глиноземистых массах сводится к функции *затравки для кристаллизации* вторичного муллита (при температурах более 1300 °С).

При увеличении содержания добавок собственно топаза более 2 % (до 14 %) увеличивается число активных центров реакции, что осложняет условия их дальнейшего роста и формирования новой фазы, в итоге возрастает энергия активации процесса (с 25 до 40 кДж/моль) и снижается скорость муллитообразования по сравнению с действием малых добавок.

Топаз в больших количествах (более 18 %) в смесях с каолинитовым глинистым сырьем помимо минерализирующего действия выполняет функции кристаллообразующей добавки, обеспечивающей формирование муллита специфического игольчатого и волокнистого габитуса (за счет собственной деструкции) с размером кристаллов от 5 до 10 мкм (в некоторых случаях до 15 мкм).

Таким образом, малые количества (0,5 – 1,0 % в пересчете на топаз) топазового сырья перспективны в качестве минерализаторов в технологиях традиционной глиносодержащей керамики, в частности, фарфора или алюмосиликатных огнеупоров с классическим (шамотным) отощителем. Улучшение функциональных свойств керамики достигается за счет активации процессов муллитообразования и спекания глиносвязки.

Использование топазсодержащего сырья в больших количествах целесообразно в качестве основного компонента глиносодержащих масс, когда роль глины сводится только к функции связующего ингредиента в случае, например, алюмосиликатных огнеупоров с отощителем либо полностью из сырого топазового сырья, либо в случае его подшихтовки к традиционному шамоту.

Улучшение эксплуатационных характеристик огнеупоров как в случае

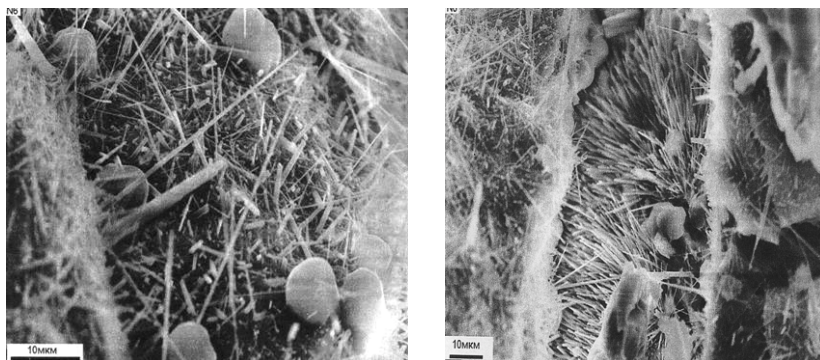


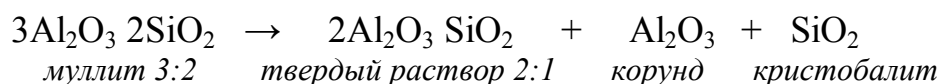
Рисунок 12– Микроструктура шамотного огнеупора состава: А - 30 % глиносвязки и 70 % топазовой породы, $\times 2700$; Б – 30 % глиносвязки и 70 % комплексного отощителя (с подшихтовкой тонкодисперсным топазовым концентратом – 40 %),

применения в непластичной части тонкодисперсного топазового концентрата, так и при полной замене традиционного отощителя на кварцтопазовую породу, определяется комплексным влиянием продуктов термораспада топаза: как и в предыдущем случае каталитическим действием реакционных фторидов на процесс синтеза муллита из каолинита и формированием муллита игольчатого габитуса с длиной иглы от 10 до 30 мкм, а в отдельных случаях до 40 – 50 мкм (рисунок 12) непосредственно из топаза, создающего кристаллический сросток и армирующего структуру изделия.

В шестой главе (Пути и способы регулирования процессов синтеза муллита и спекания муллитовой керамики на основе оксидов) рассматриваются вопросы активации процесса синтеза муллита в стехиометрических по муллиту смесях чистых оксидов добавками природного минерализатора – топазосодержащего сырья.

Выявлено, что в случае отсутствия добавки топаза независимо от природы исходных компонентов (в качестве алюминийсодержащего компонента опробовались электрокорунд, оксид алюминия в виде реактивов квалификаций ч.д.а. и «для хроматографии», технический аморфный оксид алюминия, а в качестве кремнеземсодержащего сырья - жильный кварц и аморфный диоксид кремния в виде безводной кремниевой кислоты) и принятых температурно-временных условий термообработки (вплоть до 1600 °С и с выдержкой до 5 часов) в системе «глинозем - кремнезем» формируется муллит традиционного состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При этом отмечается лимитирующее действие особенностей глиноземистого сырья на синтез муллита из оксидов, в частности, его природы, дисперсности, минералогического состава и степени дефектности структуры. Наибольшую активность в процессе муллитообразования проявляет тонкодисперсный аморфный глинозем независимо от природы кремнеземистого компонента (аморфного кремнезема или жильного кварца). В свою очередь, что касается влияния кремнеземистой составляющей, то наиболее активно процессы синтеза муллита протекают при использовании кристаллической формы кремнезема (кварца) по сравнению с аморфным кремнеземом. Присутствие добавки топаза обеспечивает в интервале температур 1300 - 1600 °С с экспозицией до 1 - 2 часов интенсификацию синтеза муллита (рисунок 13) короткопризматической формы, причем размер кристаллов муллита, синтезированного с использованием электрокорунда в стехиометрической смеси, в 3 - 4 раза меньший, чем с аморфным глиноземом (0,5 - 1 мкм и 3 – 4 мкм соответственно), при использовании одной и той же кремнеземистой составляющей.

Однако при дальнейшем увеличении высокотемпературной выдержки до 5 часов продукты термодиссоциации топаза вызывают частичный распад муллита состава 3:2 (степень разрешения рентгеновского дуплета 120/210 уменьшается) с образованием твердого раствора 2 : 1, а также выделением кремнезема в виде кристобалита и глинозема в форме корунда по реакции:



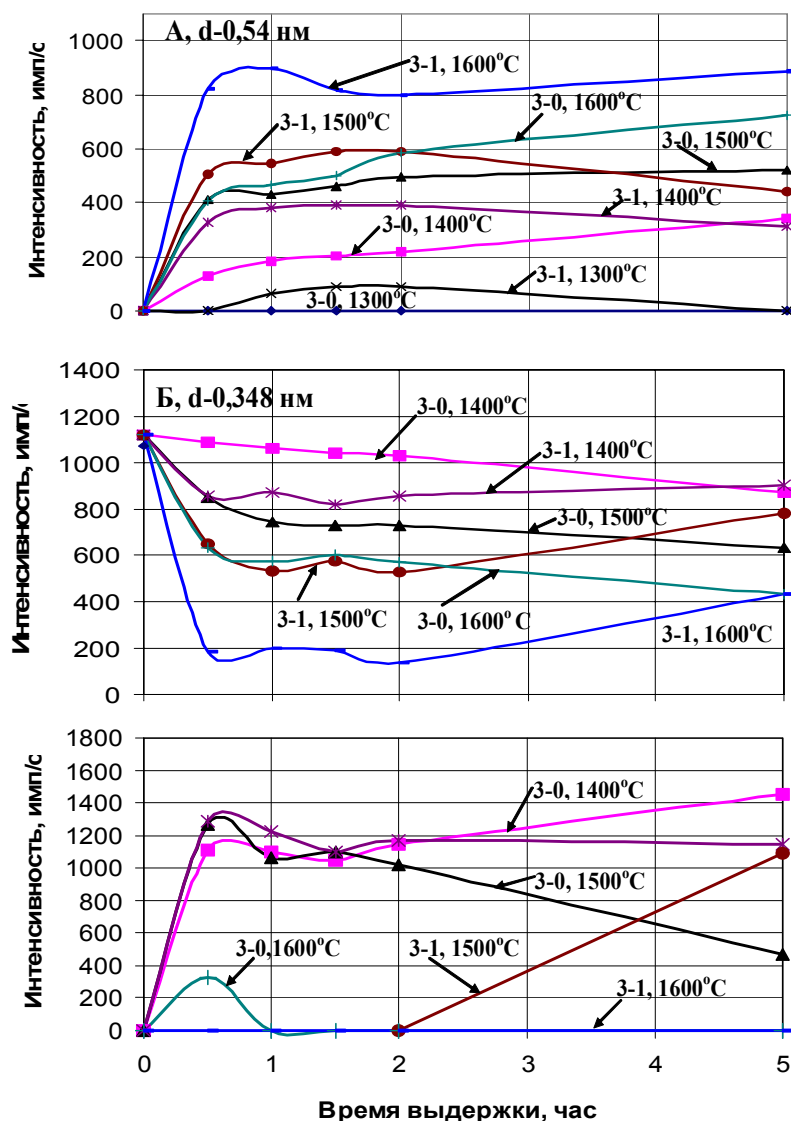


Рисунок 13 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов муллита (А), корунда (Б) и кристобалита (В) в изделиях состава 3 при изотермическом обжиге в температурном интервале 1300-1600°С: состав 3-0 – электрокорунд ($d_{ср}$ -9 мкм) и жильный кварц ($d_{ср}$ -22 мкм); состав 3-1 – то же с добавкой 1 % топазового концентрата

твердофазового образования муллита из оксидов. Муллит-затравка и муллит, образующийся при нагревании стехиометрической смеси из чистых оксидов, находятся в ориентационно – размерном соответствии и отвечают принципу Данкова, согласно которому некоторые добавки выполняют функции материнского вещества при возникновении новой фазы. В-третьих, присутствие летучих фторидов в сфере реакции наряду с доминирующим непосредственным взаимодействием между зернами реагирующих твердых веществ обуславливает частичный массоперенос через газовую фазу, ускоряя тем самым процесс муллитобразования.

Выявление механизмов действия топаза на твердофазовый синтез муллита невозможно без количественных кинетических исследований. При этом анализировалась пригодность практически всех известных кинетических уравнений, рекомендуемых для описания реакций твердофазового синтеза.

Таким образом, минерализующее действие малых добавок топаза на процесс формирования муллита из чистых оксидов сводится к активации муллитобразования за счет комплексного воздействия продуктов его термораспада на процесс формирования муллита. Во-первых, выход муллита увеличивается за счет повышения дефектности кристаллической решетки реагирующих веществ под действием реакционных газообразных фторидов, выделяющихся из структуры топаза в интервале температур 850 – 1300 °С, что создает благоприятные условия для высокотемпературного взаимодействия. Во-вторых, протекание процесса синтеза облегчается за счет промотирующего действия муллита, формирующегося из топаза, выполняющего функции затравки (центров кристаллизации) в процессе

Количественная обработка экспериментальных данных по выходу муллита при недлительном нагреве (до 2 часов), в течение которого зафиксирован только синтез муллита, неотягощенный явлениями его термораспада, показала возможность наиболее адекватного описания процесса синтеза в стехиометрических смесях с высокодисперсным аморфным глиноземистым компонентом уравнением анти-Яндера $F_{(\alpha)} = [(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$, во всех остальных случаях – уравнением Гинстлинга – Броунштейна $F_{(\alpha)} = [1-2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}]$.

Выявлено, что механизм твердофазового синтеза муллита в стехиометрических смесях чистых оксидов в отсутствие минерализатора определяется главным образом природой и дисперсностью покрываемого (глиноземистого) компонента. Использование глинозема в кристаллической форме независимо от природы кремнеземистой составляющей обуславливает диффузионный синтез по схеме Яндера (кинетически описываемый уравнением Гинстлинга-Броунштейна). В случае применения аморфного глинозема дисперсностью элементарных частиц менее 0,1 мкм в составе стехиометрической смеси наиболее вероятно протекание процесса по схеме анти-Яндера. Природа и дисперсность покрывающего компонента (кремнезема) имеет подчиненное влияние на скорость муллитообразования. Присутствие малых добавок топаза в стехиометрических смесях муллитового состава из чистых оксидов, не меняя механизма синтеза муллита, оказывает комплексное воздействие на такие элементарные стадии твердофазового взаимодействия, как возникновение поверхностных и структурных дефектов, повышение активности кристаллической решетки реагентов; стимулирование их видоизменений при нагревании, активирование топохимических процессов (зародышеобразования муллита). Результирующее действие определяется влиянием топаза - минерализатора на лимитирующую стадию процесса синтеза муллита в исследуемых смесях – повышение скорости диффузии компонентов в твердой фазе, и, в конечном счете, скорости всего процесса в целом.

Таким образом, одним из способов воздействия на характер синтеза муллита из оксидов является изменение механизма взаимодействия компонентов стехиометрической смеси со схемы Яндера на схему анти-Яндера, что технологически возможно за счет более тонкого измельчения глиноземистого компонента до дисперсности гораздо более высокой по сравнению с кремнеземистым сырьем.

Для осуществления процесса твердофазового спекания муллита, синтезированного из оксидов, подтверждена необходимость проведения процесса по спековой технологии. Наибольшей активностью в спекании обладает муллитовый спек, полученный при температуре 1500 °С. Активация спекания муллита малыми добавками топаза возможна при условии введения 1 % топазового концентрата в исходную смесь стехиометрического состава для активации синтеза муллита, и 2 % топазового концентрата – в измельченный спек для активации собственно спекания муллита. Функции топаза сводятся к наведению дефектов в структуре муллита и формированию в процессе спекания менее прочного муллитового каркаса под действием газообразных реакционных фторидов.

Проведенные исследования позволили определиться с практическим выбором технологических параметров и режимов получения муллитовой керамики из оксидов. За основу был выбран состав с использованием оксида алюминия квалификации ч.д.а. и жильного кварца. Спек, синтезированный при температуре 1500 °С без добавки топаза (М 0) и с добавкой 1 % топазового концентрата (М 1), подвергался тонкому помолу до размеров частиц 2 – 3 мкм. Для активации спекания в измельченный спек перед формованием изделий вводилась добавка топазового концентрата в количестве 2 мас. % (таблица 4).

Таблица 4 – Свойства муллитовой керамики с использованием малых добавок топаза

Свойства		Шифр состава спека и керамики*			
<i>свойства муллитового спека</i>					
<i>шифр спека</i>	М 0		М 1		
добавка топаза для синтеза, %	0		1		
температура синтеза, °С	1500		1500		
истинная плотность, г/см ³	2,99		2,93		
фазовый состав	муллит, корунд, кварц		муллит		
дисперсность измельченного спека, d ср, мкм	2,8		2,4		
<i>свойства муллитовой керамики</i>					
<i>шифр состава керамики</i>	М 00		М 10	М 02	М 12
добавка топаза для спекания, %	без топаза		2		2
температура спекания, °С	1650		1650	1600	1600
габитус кристаллов:	коротко-призматический		удлиненно-призматический		
размер кристаллов муллита, мкм, диаметр / длина	(1 – 1,5) / (1,5 – 3)		(0,8 – 1) / (2 – 6)		
водопоглощение, %	0,02		0,01	0,07	0,16
плотность истинная, г/см ³	3,13		3,14	3,16	3,13
мех. прочность при изгибе, МПа	78		82	115	118
электросопротивление, Ом·см, при температуре: 20°С 600°С	1,73·10 ¹⁴ 2,7·10 ⁶		1,62·10 ¹⁴ 1,96·10 ⁷	1,97·10 ¹⁴ 1,67·10 ⁷	1,97·10 ¹⁴ 1,7810 ⁷
диэлектрические потери, tg δ при f-1 МГц и температуре: 20°С 600°С	26·10 ⁻⁴ 6,9·10 ⁻¹		22·10 ⁻⁴ 7,2·10 ⁻¹	21·10 ⁻⁴ 6,2·10 ⁻¹	17·10 ⁻⁴ 5,4·10 ⁻¹
электрическая прочность, кВ/мм	14		22	23	20

- первая цифра в шифре состава соответствует содержанию добавки топазового концентрата (0; 1 мас. %) в исходную смесь для синтеза спека; вторая цифра - содержанию добавки топазового концентрата (0; 2 мас. %) в спек для активизации спекания керамики

Установлено, что использование топаза для активации спекания изделий из муллитового спека обеих разновидностей (*M0* и *M1*) позволило не только снизить температуру обжига изделий с 1650 (составы *M00* и *M10* без добавки топаза в спек) до 1600 °С (составы *M02* и *M12* с добавкой 2 % топазового концентрата для активации спекания муллита), но и значительно улучшить физико-механические и электрофизические характеристики муллитовой керамики за счет формирования муллита удлиненно-призматического габитуса.

В седьмой главе (Активация процессов синтеза и спекания композиций в системе «муллит – кордиерит») рассматриваются вопросы активации синтеза и спекания как за счет вариаций компонентного состава керамических масс, так и за счет применения модифицирующих добавок композиционных материалов *муллито - кордиеритового* состава с повышенными термо- и химической стойкостью и *кордиерито - муллитового* состава, которые наряду с присущей кордиериту высокой термостойкостью должны обладать свойственными муллиту повышенными термомеханическими свойствами.

Проектирование составов керамических масс композиционных материалов системы «кордиерит – муллит» основывалось на расчетном способе, согласно которому установление содержания исходных компонентов в сырьевых смесях проводилось на основании теоретически задаваемого молярного соотношения между основными фазами – муллитом и кордиеритом в фазовом составе синтезируемой керамики. Например, в случае композиций *кордиерито - муллитового* типа – задавались варьированием молярного соотношения кордиерит: муллит от 10 : 1 до 1 : 1, что соответствует содержанию кордиерита в проектируемой двухфазной керамике от 93 до 58 мас. %. Аналогичным образом рассчитывались составы композиций *муллито-кордиеритовой* природы.

Количественная оценка фазового состава изделий из чисто *кордиеритовой смеси* на основе *природного сырья* свидетельствует о том, что при минимальной (из применяемых) температуре нагрева 1100 °С среди промежуточных фаз (энстатита и муллита) в количественном отношении энстатит преобладает над муллитом (50 % и 15 % соответственно), а содержание зарождающегося кордиерита не превышает 7 – 8 %. Действие топаза при этом практически не проявляется, поскольку при данной температуре термодиссоциация топаза только начинается. Повышение температуры нагрева до 1200 °С увеличивает выход кордиерита вдвое в основном за счет химического взаимодействия между энстатитом и корундом. Примечательно, что добавка топаза при этом начинает активно проявлять себя, на 30 % увеличивая выход кордиерита, поскольку именно в интервале 1100 – 1200 °С происходит интенсивная деструкция топаза. К температуре нагрева 1300 °С процессы минералообразования завершаются, обеспечивая выход кордиерита до 90 % независимо от присутствия топаза с незначительным содержанием в остатке промежуточного муллита (до 4 %), и непрореагировавших корунда (до 4 %) и кварца (до 3 %).

В случае *кордиерито - муллитовых* композиций на основе природного сырья (каолина и талька) с подшихтовкой глиноземом установлено, что добавка топаза активирует синтез кордиерита преимущественно при температуре

нагрева 1200 °С. При повышении температуры обжига до 1300 °С влияние топаза на синтез кордиерита нивелируется, однако при этом наблюдается практически полный синтез кордиерита (в соответствии с теоретически запланированным), а выход муллита занижен на величину содержания остаточного, не вступившего в реакцию малоактивного корунда. Помимо влияния на процессы фазообразования установлено активирующее действие топаза на процесс спекания составов кордиерито-муллитовой природы, которое обусловлено действием фторид-ионов на понижение вязкости образующегося расплава, что интенсифицирует процессы уплотнения керамической матрицы.

Рассмотрение процессов фазообразования в *муллито - кордиеритовых* композициях из рассматриваемого сырья свидетельствует о том, что повышение температуры обжига до 1500 °С сопровождается плавлением ранее синтезированного кордиерита, резким ускорением процессов синтеза муллита и увеличением его выхода сверх теоретически заложенного в компонентных составах сырьевых смесей, что определяет вид синтезируемой при температуре 1550 °С керамики как муллито-корундовый.

Что касается синтеза собственно *кордиерита* в стехиометрической смеси из чистых оксидов, то сопоставление данных электронной микроскопии образцов из неактивированного (без добавки топаза) и модифицированного (с добавкой топаза) кордиеритовых составов указывает на то, что в отсутствие топаза формируется менее пористая, более однородная и более тонкодисперсная структура обожженного материала с кристаллами как изометрической, так и короткопризматической формы размером от 0,5 до 2 - 3 мкм. В случае использования добавки топаза прослеживается увеличение общей пористости обожженного материала со средним размером пор до 100 мкм. Наряду с увеличением пористости наблюдается эффект фрагментирования структуры, проявляющийся в выделении отдельных участков размером 60 - 80 мкм, по периферии разделенных друг от друга границей раздела шириной 2 - 3 мкм, что может явиться залогом повышенной термостойкости керамики. Кроме того, под воздействием продуктов термодеструкции топаза отчетливо наблюдается рост отдельных кристаллов до 3 - 5 мкм с эффектом их срастания в некоторых случаях.

Сопоставление полученных расчетных данных количественного фазового состава *кордиерито - муллитовых композиций из оксидов* с различным запланированным соотношением кордиерита и муллита позволило установить явно выраженное активирующее действие топаза не только на процессы инверсии исходных компонентов, но и непосредственно на процесс синтеза как промежуточной фазы – алюмомагнезиальной шпинели, так и основной фазы – кордиерита, что проявляется в снижении температуры их образования на 100 – 200 °С. В частности, термообработка немодифицированных смесей (без топаза) вплоть до 1200 °С обеспечивает выход кордиерита не более 9 – 10 % в зависимости от состава (рисунок 14). Применение добавки топазового концентрата повышает практический выход кордиерита до 20 – 23 %. Дальнейший нагрев при температуре 1300 °С повышает выход кордиерита до

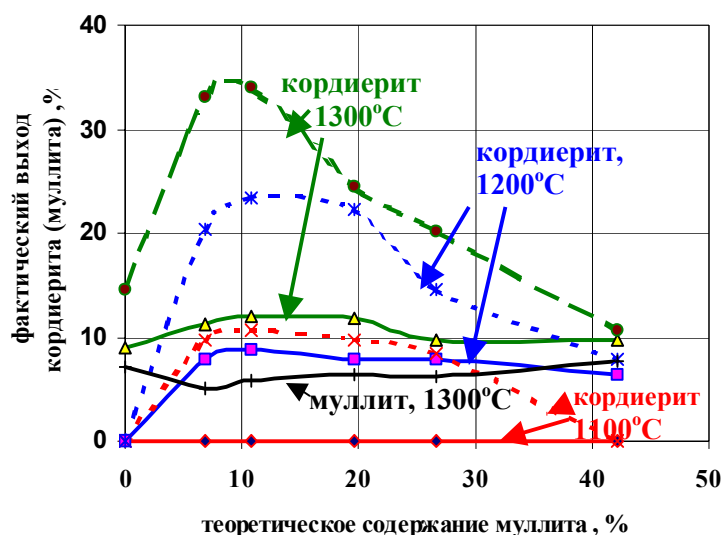


Рисунок 14 – Влияние добавки топаза на синтез кордиерита и моллита в образцах из кордиеритомоллитовых композиций на основе оксидов: сплошные линии – без добавки топаза; штриховые – с добавкой 1 % топазового концентрата

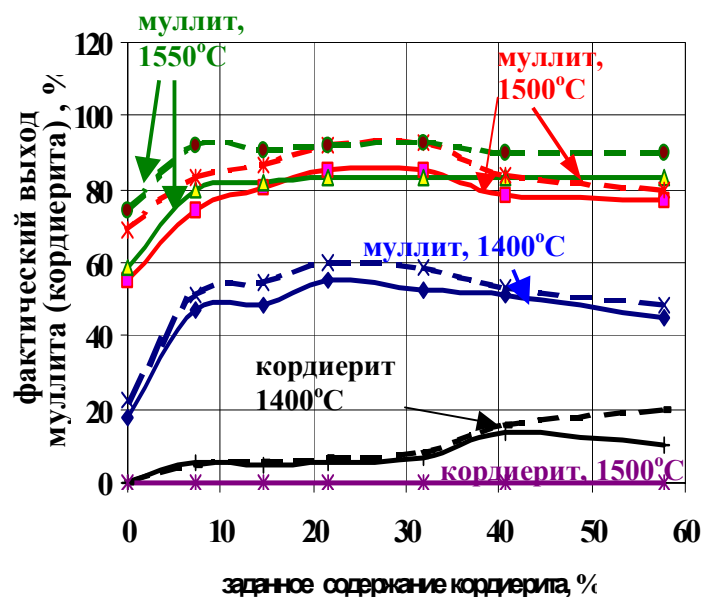


Рисунок 15 - Влияние добавки топаза на синтез моллита и кордиерита в образцах моллитокордиеритовых композиций на основе оксидов: сплошные линии – без добавки топаза; штриховые – с добавкой 1 % топазового концентрата

фазы кордиеритового состава в образцах из композиций моллитокордиеритовой природы на основе оксидов обеспечивает получение при температуре 1550 °С плотной моллитовой керамики с содержанием моллита до 90 %.

10 – 12 % в неактивированных смесях и до 30 – 33 % - с добавкой топазового концентрата.

Переход от моллитового состава к кордиеритсодержащим композициям (рисунок 15) сопровождается увеличением выхода моллита в температурном интервале 1400 – 1500 °С в 1,5 – 3 раза. Добавка топаза еще более содействует этому. Более высокотемпературный нагрев до 1550 °С обеспечивает сохранение общей указанной тенденции, что обусловлено плавлением с разложением ранее образовавшегося кордиерита. Выделившийся при разложении кордиерита моллит выполняет функции затравки в синтезе моллита из оксидов, чему также способствует и второй продукт разложения кордиерита – реакционно-способный расплав, который, облегчая перемещение частиц реагентов, создает условия для их более тесного контакта, тем самым благоприятствует протеканию диффузионных процессов. При этом свой вклад вносит и добавка топаза, еще более активируя процесс. Формирование стекловидной

ВЫВОДЫ

1. Физико-химические и технологические свойства глинистого сырья определяются не только содержанием и минеральным типом глинистой составляющей, но и степенью совершенства структуры глинообразующих минералов, а также вещественными составами тонкодисперсной (менее 5 мкм) неглинистой составляющей (качественным и количественным составом аморфизированной составляющей, содержанием растворимых солей, обменных оснований, тонкодисперсного кварца и аморфного кремнезема) и более грубых (более 5 мкм) непластичных примесных включений (кварца, карбонатов, железосодержащих минералов и др.), знание которых позволяет определиться с путями регулирования основных свойств глинистой породы с целью доведения их до необходимого уровня.

2. Регулирование основных технологических свойств глинистого сырья (пластических и формовочных свойств, поведения в сушке, спекаемости) и эксплуатационных свойств алюмосиликатной керамики (прочности, термостойкости, теплопроводности, морозостойкости, огнеупорности и др.) обеспечивается за счет механической активации пластичного сырья, применения малых добавок минерализирующего и стеклообразующего действия, а также корректирующих непластичных силикатных добавок природного и техногенного происхождения. Действие корректирующих добавок *армирующе-упрочняющего действия* (диопсидовых, волластонитовых и топазсодержащих пород) и *порорегулирующего действия* – природного сырья со структурной пористостью пороодообразующего минерала (цеолитовых пород) и техногенных добавок с собственной пористой макроструктурой (низкокальциевых зол и зольных микросфер) определяется их дисперсностью, содержанием в массе, видом и качеством глинистого сырья, а также температурными условиями термообработки изделий. Вместе с тем, каждый вид непластичного сырья выполняет многофункциональную роль в составах керамических масс на разных этапах технологического процесса.

3. В основе предложенной гипотезы о природе сухарности огнеупорных глин лежит положение о цементирующем действии оболочек из алюмокремневых и силикатных гелей следующего состава (%): коллоидный водный оксид железа Fe_2O_3 – 0,39 - 0,60; коллоидный водный оксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 6,85 - 19,72; коллоидный гидросиликат магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 3,01 - 3,81; гель кремнезема SiO_2 – 4,08 - 5,63.

Согласно разработанной модели строения минеральной слагающей сухарных глин глинистую частицу следует рассматривать как агрегат (мицеллу), состоящий из кристаллического ядра, сложенного неупорядоченным каолинитом (за счет изоморфизма), окруженного пленкой из коллоидного вещества.

Неупорядоченность структуры основного глинообразующего минерала сухарных глин (каолинита) и изоморфные замещения в тетраэдрическом слое генерируют электрический дебаланс, определяющий адсорбционную активность кристаллического ядра, реализуемую за счет распределения на его

поверхности положительно заряженных алюмокремневых гелей и прочно удерживаемых за счет действия электростатических сил взаимного притяжения.

4. Разувлажняющее и отошающее действие цеолитовых пород при получении высококачественной строительной керамики на основе композиций легкоплавкого глинистого сырья с непластичными природными и техногенными компонентами сводится к регулированию процесса сушки керамических масс на основе высокочувствительного к сушке глинистого сырья, состоящему в перераспределении соотношения между свободной и связанной водой за счет перевода части свободной воды, вносимой с переувлажненной глинистой породой, в связанное состояние путем усвоения ее цеолитовыми минералами с каркасно-полостной пористостью.

5. Степень и механизм воздействия топаза на формирование кристаллических фаз в глиносодержащих массах определяется его количеством. Топаз в малых количествах (до 0,5 - 1,0 %) действует как минерализирующая добавка, интенсифицирующая процесс формирования из каолинита муллита короткопризматического габитуса. Топаз в больших количествах (более 2 %) наряду с минерализирующим действием выполняет функцию кристаллообразующей добавки, обеспечивающей зародышеобразование призматического муллита (при 2 - 14 % топаза) или формирование муллита специфического игольчатого и волокнистого габитуса (при содержании топаза более 14 %). Минерализирующий эффект добавок топаза в алюмосиликатных массах сводится к комплексному промотирующему действию выделяющихся при диссоциации топаза газообразных фторидов, активизирующих процесс образования муллита как первичного (за счет увеличения дефектности промежуточных продуктов деструкции каолинита), так и вторичного (путем воздействия на реологические и реакционные свойства силикатного расплава) муллита.

6. Добавки топаза в малых количествах (0,5 – 1,0 % в пересчете на топаз) рекомендуется использовать в технологиях традиционной глиносодержащей керамики, в частности, алюмосиликатных огнеупоров с классическим (шамотным) отошителем. Улучшение функциональных свойств керамики достигается за счет активации процессов муллитообразования и спекания глиносвязки.

Использование топазосодержащего сырья в больших количествах целесообразно в качестве основного компонента глиносодержащих масс, когда роль глины сводится к функции связующего ингредиента в случае, например, алюмосиликатных огнеупоров с отошителем либо полностью из сырого топазового сырья, либо в случае его подшихтовки к традиционному шамоту. Улучшение эксплуатационных характеристик изделий при повышенных содержаниях топаза обусловлено игольчатым габитусом кристаллов формирующегося муллита.

7. В стехиометрических по муллиту смесях чистых оксидов минерализирующее действие малых добавок топаза сводится к активации синтеза муллита удлиненно призматической формы за счет комплексного воздействия продуктов термораспада топаза - муллита и газообразных

фторидов. Химически активные фториды увеличивают дефектность кристаллической решетки реагирующих веществ и создают благоприятные условия для их высокотемпературного взаимодействия. Действие муллита из топаза сводится к функции затравки в процессе твердофазового синтеза муллита из оксидов.

8. Для получения муллитовой керамики из оксидов необходимо проведение процесса по спековой технологии. Наибольшей активностью при последующем спекании обладает муллит, синтезированный при температуре 1500 °С за счет высокой дефектности кристаллической решетки муллита. Введение добавок топазового концентрата в количестве 1 % в стехиометрическую смесь для синтеза муллита и 2 % - в подготовленный спек, активизирует процесс спекания керамики, обеспечивая снижение температуры обжига и улучшение механических (на 30 – 35 %) и электрофизических (повышение электрической прочности в 1,3 – 2 раза, снижение диэлектрических потерь на 15 - 30 %) свойств изделий.

9. Установлено активирующее действие малых добавок топаза (0,5 – 1,0 %) на процесс синтеза и спекания композиционных материалов в системе «муллит – кордиерит» как на основе природного сырья, так и с использованием чистых оксидов.

Разработана пористая кордиерито-муллитовая керамика на основе природного сырья с водопоглощением 4 – 8 % и объемной массой 1,9 - 2,1 г/см³ при температуре обжига 1300 °С. В случае композиций муллитокордиеритового типа при температурах обжига 1500 – 1550 °С формируется керамика муллитового состава с незначительным содержанием корунда (не более 8 %) различной степени плотности: пористая керамика с водопоглощением 3 – 11 % и плотная с водопоглощением менее 1 % в зависимости от состава композиции и температуры обжига.

Особенности процессов фазообразования в составах муллитокордиеритового типа на основе оксидов обеспечивают получение при 1500 – 1550 °С плотной муллитовой керамики (с содержанием остаточного корунда не более 8 - 10 %) за счет формирования стекловидной фазы кордиеритового состава.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. **Вакалова Т.В.** Природа сухарности и пластичности огнеупорных глин Трошковского месторождения / Т.В. Вакалова // Стекло и керамика. - 1997. - № 11. - С. 23 - 26.
2. **Вакалова Т.В.** Перспективное глинистое сырье для тонкой и строительной керамики / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, А.А. Решетников // Стекло и керамика. - 1999. - № 8. - С. 12 - 15.
3. Азаров Г.М. Строительная керамика на основе сухарных глин и непластичного сырья Байкальского региона / Г.М. Азаров, **Т.В. Вакалова**, В.И. Верещагин и др. – Томск, 1998. – 430 с.
4. **Вакалова Т.В.** Характеристика глинистого сырья Сибирского региона и оценка его качества / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Стекло и керамика. – 2002. - № 12. – С. 23 – 27.
5. **Вакалова Т.В.** Глинистое сырье Сибири для строительной керамики /Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин // Строительные материалы. – 2002. - № 7. - С. 14 –17.

6. **Вакалова Т.В.** Возможности использования сухарных глин в связующей части алюмосиликатных огнеупоров / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2003. - № 5. - С. 14 - 15.
7. **Вакалова Т.В.** Топазосодержащие породы в технологии производства алюмосиликатных огнеупоров / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков, О.А. Коновалова // Новые огнеупоры. – 2003. - № 5. - С. 15 – 16.
8. **Вакалова Т.В.** Огнеупорные глины Сибири / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2003. - № 5. - С. 105 - 110.
9. **Вакалова Т.В.** Пористая фильтрующая керамика из силикатного сырья Сибири / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, Н.А. Куликовская, Н.А. Рудина // Стекло и керамика. – 2003. - № 5. – С. 23 - 26.
10. Верещагин В.И. Использование природного и техногенного сырья Сибирского региона в производстве строительной керамики и теплоизоляционных материалах / В.И. Верещагин, В.М. Погребенков, **Т.В. Вакалова** // Строительные материалы. - 2004. - № 7. - С. 28 - 31.
11. **Вакалова Т.В.** Механохимическая активация как способ регулирования свойств глинистого сырья / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. - № 12. - С. 35 - 39.
12. **Вакалова Т.В.** Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва // Строительные материалы. – 2004. - № 2. – С. 30 - 31.
13. **Вакалова Т.В.** Перспективы использования топазовых пород в технологии алюмосиликатных огнеупоров / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин, А.В. Иванченков // Новые огнеупоры. – 2004. - № 4. – С. 15.
14. **Вакалова Т.В.** Синтез муллита из топаза, огнеупорной глины и глинотопазовых композиций / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков, О.А. Коновалова // Новые огнеупоры. – 2004. - № 7. - С. 41 - 46.
15. **Вакалова Т.В.** Влияние малых добавок топаза на синтез муллита в смесях каолинита с глиноземом / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков, Е.В. Алексеев // Новые огнеупоры. – 2004. - № 8.- С. 49 - 53.
16. **Вакалова Т.В.** Особенности синтеза муллита из оксидов в присутствии добавок топаза / Т.В. Вакалова, А.В. Иванченков, В.М. Погребенков, Е.В. Алексеев // Новые огнеупоры. – 2004. - № 9. – С. 41 - 47.
17. **Вакалова Т.В.** Кинетические особенности твердофазового синтеза муллита в присутствии топаза / Т.В. Вакалова, А.В. Иванченков, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2004. - № 10. – С. 83 - 90.
18. **Вакалова Т.В.** Активизация процесса твердофазового спекания муллита добавками топаза / Т.В. Вакалова, А.В. Иванченков, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2005. - № 1. - С. 40 - 45.
19. Ревва И.Б. Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке / И.Б. Ревва, **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков // Строительные материалы. – 2005. - № 2. - С. 56 - 58.
20. **Вакалова Т.В.** Пути управления процессом формирования структуры и свойств алюмосиликатных огнеупоров / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин // Новые огнеупоры. – 2005. - № 4. – С. 18 - 20.
21. **Вакалова Т.В.** Перспективы использования минерального сырья Сибирского региона в технологиях огнеупорных материалов / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, О.А. Черноусова // Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов: Матер. межд. конф. – Екатеринбург: Вестник УГТУ, 2000. – № 1 – С. 26 - 28.
22. **Вакалова Т.В.** Перспективы расширения сырьевой базы Сибири для алюмосиликатной керамики / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, О.А. Черноусова / Полифункциональные материалы. – Томск: Изд. ТГУ, 2001. – С. 110 - 114.

23. **Вакалова Т.В.** Особенности процессов фазообразования в огнеупорных глинах в присутствии топаза / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, О.А. Черноусова и др. // Стекло и керамика. – 2001. – № 4 – С. 13 - 17.
24. **Vakalova T. V.** Features of mullite synthesis in fireclays on addition of natural topaz components / T.V. Vakalova, O.A. Chernousova, T.A. Habas, G.A. Venukova // The 5th Korea-Russia international symposium on Science and technology (KORUS). – Томск, 2001. – С. 191 - 193.
25. **Вакалова Т.В.** Структурно-фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья - топазосодержащих пород / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, О.А. Черноусова / Стекло и керамика. – 2002. – № 5. – С. 24 - 27.
26. **Вакалова Т.В.** Новый сырьевой материал для алюмосиликатной керамики огнеупорного и технического назначения / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, О.А. Черноусова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7. – С. 54 - 58.
27. **Вакалова Т.В.** Огнеупорные барьерные материалы для алюминиевых электролизеров на основе обогащенного кампановского каолина / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, Е.Ю. Егорова и др. // Новые огнеупоры. – 2006. - № 11. – С. 36 – 40.
28. Азаров Г.М. Сухарные и аргиллитовые глины Иркутской области / Г.М. Азаров, **Т.В. Вакалова**, В.И. Верещагин. – Ангарск, 2003. - 127 с.
29. **Vakalova T.V.** Topaz is a novel natural raw material for silica –alumina refractories. / T.V. Vakalova, V.M. Pogrebenkov, V.I. Vereshchagin, A.V. Ivanchenkov // Proceedings of the fourth international symposium refractories. - China, 2003. - P. 48 - 55.
30. **Вакалова Т.В.** Топазовые породы – новое алюмосиликатное керамическое сырье / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков, О.А. Коновалова // Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов: Сб. трудов Уральской научн-практ. конф. - Екатеринбург, 2003. - Т. 1. - Вып. 6. - С. 129 - 131.
31. **Вакалова Т.В.** Оптимизация условий синтеза муллита в огнеупорных глинах добавками топаза // Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков // Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов: Сб. трудов Уральской научн-практ. конф. - Екатеринбург, 2003. - Т. 1. - Вып. 6. - С. 135 - 137.
32. **Вакалова Т.В.** Влияние добавок топаза на синтез муллита из оксидов / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков // Химия твердого тела и функциональные материалы-2004. - Екатеринбург: УрРАН, 2004. - С. 57.
33. **Вакалова Т.В.** Особенности синтеза муллита в топазе и глинотопазовых композициях / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков, О.А. Коновалова // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: Труды межд. науч-практ. конф. - М., 2003. - Т. 2. - С. 144 - 148.
34. **Вакалова Т.В.** Топаз как минерализатор в керамических массах // Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.В. Иванченков // Керамические материалы: Производство и применение: Материалы 5 Всерос. науч-практ. конф. – М., 2003. - С. 75 - 77.
35. Алексеев Ю.И. Простейший метод обогащения безжелезистых кварц-диопсидовых руд Слюдянских месторождений / Ю.И. Алексеев, Л.З. Резницкий, В.И. Верещагин, Е.П. Васильев, **Т.В. Вакалова** // Стекло и керамика. – 1994. - № 5 - 6. - С. 36 - 38.
36. Верещагин, В.И. Керамические теплоизоляционные материалы из природного и техногенного сырья Сибири / В.И. Верещагин, В.М. Погребенков, **Т.В. Вакалова**, Т.А. Хабас // Строительные материалы. – 2000. - № 4. – С. 34 – 35.
37. Егорова Е.Ю. Структурно-минералогические особенности и технологические свойства светложущегося глинистого сырья Сибирского региона / Е.Ю. Егорова, **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. - № 12. – С. 9- 13.
38. **Вакалова Т.В.** Исследование процессов фазовых превращений в топазосодержащих керамических массах /Т.В. Вакалова, О.А. Черноусова, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. – Томск, 2000. – Т. 1. – С. 35 - 37.

39. **Вакалова Т.В.** Минерализирующее действие природного топаза на процесс муллитобразования в огнеупорных глинах / Т.В. Вакалова, О.А. Черноусова, А.В. Иванченков // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы 2 Всерос. науч.-техн. конф. - Томск: изд-во ТПУ, 2002. - Т. 1. - С. 29 - 30.
40. **Вакалова Т.В.** Пористые керамические материалы с использованием зольных отходов. / Т.В. Вакалова, И.Б. Ревва, Е.Ю. Егорова // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Материалы международ. науч. конф. – Томск: изд-во ТПУ, 2006. – Т. 1. – С. 117-119.
41. Егорова Е.Ю. Пористая керамика для носителей катализаторов на основе природного алюмосиликатного сырья / Е.Ю. Егорова, **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. -№ 7. – С. 30 - 36.
42. А.с. № 1541196 СССР. МКИ С 04 В 33/04, 33/22. Способ подготовки глиносвязки из сухарных глин / В.Н. Пачин, **Т.В. Вакалова**, В.И. Верещагин, А.В. Лузин // Заявлено 16.01.1987. Оpubл. 07.02.1990. Бюл. № 5.
43. Патент на изобретение № 2198150 РФ МКИ С 04 В 33/22. Шихта для изготовления шамотных огнеупоров / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, О.А. Черноусова, В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, В.М. Голованов // Заявлено 15.03.2001. Оpubл. 10.02.2003. Бюл. № 4.
44. Патент на изобретение № 2213713 РФ МКИ С04 В33/22. Шихта для изготовления шамотных огнеупоров / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, О.А. Черноусова // Заявлено 21.09.2001. Оpubл. 10.10.2003. Бюл. № 28.
45. Патент на изобретение № 2223245. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамического кирпича / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, Т.А. Хабас // Заявлено 30.09.2002. Оpubл. 10.02.2004. Бюл. № 4.
46. Патент на изобретение № 2223928 РФ. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамического кирпича / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, Т.А. Хабас // Заявлено 30.09.2002. Оpubл. 20.02.2004. Бюл. № 5.
47. Патент на изобретение № 2257364 РФ МКИ С 04 В 41/87. Ангоб / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва // Заявлено 09.03.2004. Оpubл. 27.07.2005. Бюл. № 21.
48. Патент на изобретение № 2266878 РФ МКИ С 04 В 33/02. Способ изготовления строительной керамики светло-желтого цвета и ее состав / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва // Заявлено 18.02.2004. Оpubл. 27.12.2005. Бюл. № 36.
49. Патент на изобретение № 2264364 РФ МКИ С 04 В 33/02. Способ улучшения формовочных и сушильных свойств глинистого сырья / **Т.В. Вакалова**, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва // Заявлено 28.01.2004. Оpubл. 20.11.2005. Бюл. № 32.
50. Патент на изобретение № 2211199 РФ. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики // Т.А. Хабас, Е.А. Костяная, В.И. Верещагин, А.П. Ильин, А.А. Кирчанов, **Т.В. Вакалова** // Заявлено 30.04.2002. Оpubл. 27.08.2003. Бюл. № 24.
51. Патент на изобретение № 2116776 РФ МКИ 6 А 61 К 6/02. Фарфоровая масса для изготовления зубных протезов. / В.И. Верещагин, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, Т.А. Хабас, **Т.В. Вакалова** // Заявлено 29.12.1995. Оpubл. 10.08.1998. Бюл. № 22.
52. Патент на изобретение № 2116777 РФ МКИ 6 А 61 К 6/02. Фарфоровая масса для изготовления зубных протезов / В.И. Верещагин, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, Т.А. Хабас, **Т.В. Вакалова** // Заявлено 29.12.1995. Оpubл. 10.08.1998. Бюл. № 22.

Подписано к печати 27.10.06. Формат 60x84 / 16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл. печ. л. 2,44. Уч.-изд. л. 2,21.

Издательство ТПУ. 643050, г. Томск, пр. Ленина, 30