



ЛЕКЦИЯ 15

Основы обжига керамических
стеновых материалов

План лекции:



■ Назначение обжига

- Процессы, связанные с фазовыми и химическими превращениями в глинах при обжиге
- Влияние газовой среды печи на качество керамических изделий.
- Оптимальный режим термической обработки.

- Обжигом называется высокотемпературная обработка материалов, в результате которого получается твердое камнеподобное тело, стойкое против механических и физических воздействии
- Обжиг является завершающим и одним из наиболее сложных этапов в производстве керамики
- В результате обжига изделие приобретает новую структуру, характеризующуюся камневидным состоянием и такими ценными строительными качествами, как высокие плотность, водостойкость, прочность, морозостойкость, кислотостойкость
- Обжиг изделий стеновой керамики происходит в интервале температур 900-1200°.
- Изделия полусухого прессования обжигают примерно на 50°С выше, чем изделия пластического прессования
- Главнейшие свойства керамических материалов (прочность, плотность, термостойкость, проницаемость, кислотостойкость и др.) в значительной степени обусловлены их фазовым составом.
- Постоянным структурным элементом керамического материала являются поры, их количество и размер.

- При обжиге керамических материалов, изготовляемых из глин различного химико-минералогического состава, образуются поры различных конфигурации и размеров.
- В зависимости от функционального назначения при фильтрации жидкостей через керамические изделия поры классифицируются на открытые и закрытые.
- При нагревании глин до температур начала спекания образуются самые мелкие поры, которые при дальнейшем нагревании исчезают скачкообразно, ускоряя спекание.
- Крупные же поры тормозят спекание и увеличиваются в размерах при повышении температуры.
- Среди открытых пор встречаются непроницаемые (тупиковые) и проницаемые.
- В свою очередь проницаемые поры делят на каналные (крупные $d \geq 5$ мкм), неканальные (мертвые пространства) и мелкие $d \leq 5$ мкм, капиллярные (условная пористость), некапиллярные.
- Стойкость керамических изделий против действия агрессивных сред зависит от характера пор.

- Водопроницаемость керамических материалов, изготовленных из масс на основе каолинистых глин с примесью монтмориллонита и гидрослюд, зависит от соотношения этих глинистых минералов в породе.
- Одни из этих глин образуют водопроницаемый черепок, а другие - водонепроницаемый.
- Например, керамические материалы, изготовленные из малощелочных каолинистых и каолинито-монтмориллонитовых глин, пропускают воду при испытании по ГОСТ.
- Тогда как изделия, изготовленные из каолинистых глин, содержащих около 2 % щелочей, а также из каолинитово-гидрослюдистых, воду не пропускают.
- Т.е. из всех каолинито-монтмориллонитовых глин образуется водопроницаемый материал.
- На изменение водо-, газопроницаемости, усадки, водопоглощения и плотности существенно влияет вязкость глин при обжиге.
- Установлено, что повышению вязкости при повышении температуры соответствует увеличение водо-, газопроницаемости и при этом образуются проницаемые поры.

Химико-минералогический состав влияет также на прочность получаемых изделий.

- Изделия из малощелочных каолиновых глин характеризуются сравнительно незначительной прочностью
- Прочность керамических изделий увеличивается в результате превращении кварца в кристобалит в спекающихся массах.
- Зерна искусственно введенного кристобалита в керамическом материале окружены концентрическими трещинами, образовавшимися в результате его превращении, что обуславливает разрыхление структуры материала, снижение его плотности и прочности.
- Фазовый состав керамического материала определяет способность его противостоять воздействию кислот.
- Кислотостойкость керамического материала зависит от степени его муллитизации.
- Повышенное содержание глинозема в массе при достаточном количестве плавней может повысить кислотостойкость изделий.
- Значительное влияние на кислотостойкость оказывает плотность материала.
- Изделия с повышенной плотностью обладают более высокой кислотостойкостью.

- Кислотостойкость обожженного материала зависит в основном от кислотостойкости образовавшихся кристаллических фаз, а также от содержания в материале продуктов изменения глинистого вещества, которые снижают кислотостойкость материала.
- Кислотостойкость изделия повышается при уменьшении содержания в черепке оксидов железа, кальция и магния и при увеличении содержания оксида алюминия
- В производственных условиях для получения изделий необходимой кислотостойкости большое значение имеет интервал между температурой, при которой достигается кислотостойкость 97 %, и максимально возможной температурой обжига изделий, названной «интервалом кислотостойкого состояния».
- При повышенной пористости увеличивается поверхность контакта с агрессивной жидкостью, что способствует растворимости керамического материала
- Каолинито-монтмориллонитовые и каолинито-гидрофлюидисто-монтмориллонитовые глины имеют незначительный интервал кислотостойкого состояния (около 50⁰С).
- Каолинито-гидрофлюидистые глины имеют широкий интервал этого состояния.

- На кислотостойкость влияют в основном два фактора – средняя плотность и фазовый состав.

- Содержание плавней способствует перекристаллизации муллита и совершенствованию его структуры.

■ Это повышает кислотостойкость керамического материала.

- Оксиды, способные при обжиге переходить в стеклообразное состояние являются кислотостойкими
- При обжиге малощелочных каолиновых глин образуется незначительное количество жидкой фазы.
- Поэтому керамический материал из этих глин характеризуется низкой кислотостойкостью.
- При обжиге щелочесодержащих каолиновых и каолинито-гидрослюдистых глин образуется щелочно-силикатная жидкая фаза, в которой растворяются Al_2O_3 и другие оксиды, образуя расплав определенного состава и строения.
- Из таких глин при обжиге формируется, как правило, кислотостойкий керамический материал.

- При обжиге в материале кроме фазовых превращений одновременно протекают процессы тепло- и массообмена, а также химические превращения
- В зависимости от свойств глинистого сырья эти процессы протекают без нарушения целостности изделий или приводят к их деформации трещиноватости и короблению, особенно у чувствительных к обжигу глинистых пород.
- Более чувствительным к обжигу является полуфабрикат из глин монтмориллонитовой группы, содержащих Al_2O_3 более 20 %, менее чувствительным - полуфабрикат из гидрослюдистых глин
- Чувствительность полуфабриката к обжигу повышается при увеличении в глинах тонкодисперсных фракций свыше 35-40 %, числа пластичности свыше 20, а также большом набухании при затворении водой
- С повышением пористости полуфабриката снижается его чувствительность к обжигу
- Дефекты обжига необратимы, в зависимости от них в большинстве случаев определяется сортность изделий.

- Физико-химические изменения и фазовые превращения керамическая масса претерпевает на разных стадиях обжига
- Различают в основном три периода обжига: подогрев, обжиг и охлаждение
- Подогрев состоит из стадии завершения сушки (полного удаления влаги) и подогрева до температуры обжига, а охлаждение – из стадии вызревания (закалка) и охлаждения
- В начале первого периода обжига сырца в печи происходит испарение влаги
- К окончанию стадии сушки выделение влаги ослабевает и совсем прекращается, после чего наступает стадия собственно подогрева, протекающая в интервале температур от 110 до 400⁰С
- При нагревании полуфабриката керамических изделий до 200⁰С выделяется свободная гигроскопическая влага из глины
- Этот процесс характеризуется поглощением тепла (эндотермическим эффектом)
- При этом образуется водяной пар, который при слишком быстром подъеме температуры может разорвать изделие
- К концу первого периода из глины начинает удаляться химически связанная вода

- **Второй период обжига** – это период, в течение которого осуществляется собственно обжиг изделий
- В начале этого периода, при повышении температуры от 400 до 700⁰С продолжает удаляться химически связанная вода (не ниже 550-590⁰С), выгорает топливо, а глинистые минералы, разрушаясь переходят в новое соединение – метаксаолинит
- При 450-600⁰ С глинистые минералы дегидратируются (удаляется кристаллизационная вода). Этот процесс сопровождается небольшой усадкой материала.
- При 300-900⁰С разлагаются и выгорают из глины органические и карбонатные примеси
- При 300-400⁰С разлагаются карбонаты железа
- При 600-700⁰С разлагаются карбонаты магния
- При 800-900⁰С разлагаются карбонаты кальция
- Т.е. в интервале температур 700-900⁰ в составе обжигаемой массы начинают появляться свободные MgO и CaO в результате разложения карбонатных включений и выделения свободной CO₂.
- С их появлением между образовавшимися компонентами начинают протекать реакции в твердом состоянии, в результате которых в конце этого температурного интервала образуется керамический черепок - каменистая прочная масса, не размокающая в воде.

- При 800-850°C начинают разрушаться кристаллические решетки глинистых минералов из только что образовавшегося метаксаолинита.
- В глине появляется жидкая фаза, в которой растворяются глинистые минералы, в результате чего возникают усадочные явления, которые протекают до спекания глинистой массы.
- Эта усадка в отличие от воздушной называется **огневой усадкой**.
- Она объясняется поверхностным натяжением расплава, стягивающего частицы, а кроме того усадка обусловлена также рекристаллизацией новообразований, происходящей с уменьшением размеров кристаллов.
- Величина огневой усадки зависит от степени запесоченности глин, и может колебаться от 1 % (для сильно запесоченных) за счет модификационных превращений кварца до 8% и более.
- Ее учитывают наряду с воздушной усадкой при определении внутренних размеров выходных отверстий мундштуков.
- С точки зрения трещиностойкости сырца этот период наиболее опасен, так как он связан с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов и структурными изменениями черепка.

- При повышении температуры обжига до 1100° положительные свойства, приобретенные черепком — прочность, водостойкость, морозостойкость, и др., усиливаются и стабилизируются.
- Этому способствует протекание фазовых превращений, начало которых в легкоплавких глинах относится к температурам выше 800° .
- Вслед за усадкой при температуре выше $950-1100^{\circ}$ глина размягчается и в процессе размягчения уплотняется — легкоплавкие соединения заполняют поры между зернами скелета, представляющие собой более тугоплавкие частицы, вследствие чего обжигаемая масса приобретает большую плотность — спекается.
- На спекаемость влияют минералогический и химический составы глины, а также примеси, встречающиеся в глинах и добавляемые в массу.
- Температурный интервал от начала спекания (усадки) до температуры начала плавления (начала вспучивания) глины называют *интервалом спекания*.
- Интервалу спекшегося состояния соответствует разность между температурами начала пережога и полного спекания
- Определение интервалов спекания и спекшегося состояния позволяют установить оптимальную температуру обжига
- По интервалу спекшегося состояния оценивают различные глины с точки зрения их пригодности их для производства того или иного вида керамических изделий, подбирают необходимый тип печи обжига
- Интервал спекания для легкоплавких глин составляет $50-100^{\circ}\text{C}$, а огнеупорных до 400°C . Чем шире интервал спекания, тем меньше опасность деформации и растрескивания изделия при обжиге
- При быстром подъеме температур часть примесей в изделии может остаться невыгоревшей, что обнаруживается на изломе изделия в виде темной сердцевины

- Третий период обжига —охлаждение, в течение которого изделие подвергается термическому сжатию.
- При этом неизбежно возникают напряжения от температурного перепада между наружными и внутренними слоями.
- Вследствие того, что в составе массы имеется кварц и происходят его модификационные изменения, в изделии возникают дополнительные напряжения.
- То же самое имеет место и при затвердевании стекловатой фазы, так как ее объемные изменения проходят неравномерно.
- По этой причине при быстром охлаждении в периферийных зонах изделия наблюдается разрыхление структуры, отчего прочность его уменьшается, а хрупкость увеличивается.
- И наоборот, при медленном охлаждении черепок имеет возможность еще лучше «вызреть» благодаря постепенному и более полному завершению реакций в жидкой фазе, равномерному течению полиморфных превращений кварца и объемных изменений жидкой фазы при ее затвердевании.
- Это улучшает структуру черепка, повышает его прочность и уменьшает хрупкость.

- Итак, в результате физико-химических процессов, протекающих в керамическом материале при обжиге, черепок спекается, т. е. керамическая масса уплотняется и отдельные зерна сливаются в монолит, в результате чего черепок приобретает прочность и водостойкость.
- Спекание может происходить за счет образования жидкой фазы, реакций в твердой фазе и срастания новообразующихся кристаллических форм, а также за счет рекристаллизации первичных соединений
- При обжиге изделий строительной керамики в основном происходит жидкостное спекание.
- С образованием стеклофазы в ней начинают действовать силы поверхностного натяжения, в результате чего зерна массы сближаются, обуславливая усадку изделия.
- При увеличении количества стеклофазы керамическая масса размягчается, но не теряет способности сохранять форму изделия, переходя в пиропластическое состояние.
- Дальнейшее повышение температуры и увеличение расплава приводит к деформации изделий (пережогу), а затем к вспучиванию в результате газообразования в замкнутых порах.

- Структуру свежеформованного сырца пластического формования, т. е. структуру пластичного глиняного теста, в самом схематическом приближении можно представить следующим образом (**рис 1 а**).

- Отдельные агрегированные кусочки глины, а главным образом их тощая составляющая часть — кварцевый песок, распределены более или менее равномерно в суспензии коллоидной фракции 1 глины.
- Дисперсионной средой этой суспензии является водный раствор растворимых солей, содержащихся в глине, а дисперсной фазой — находящаяся в этом растворе во взвешенном состоянии коллоидная фракция глинистых минералов.
- Эта суспензия наполнена более крупными частицами кварца 2 и агрегированными, не распустившимися в воде кусочками глины, которые являются как бы «заполнителями» этой суспензии.

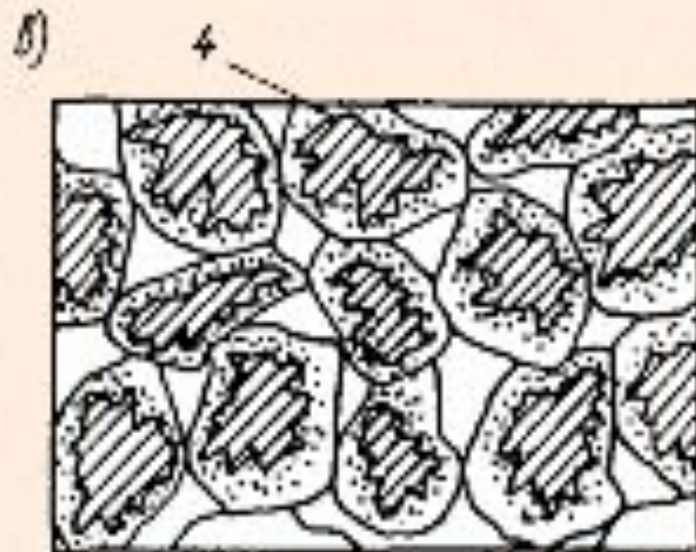
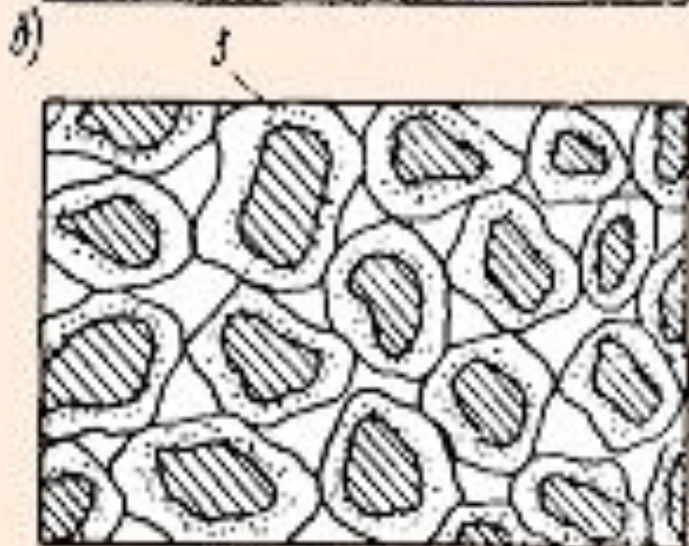
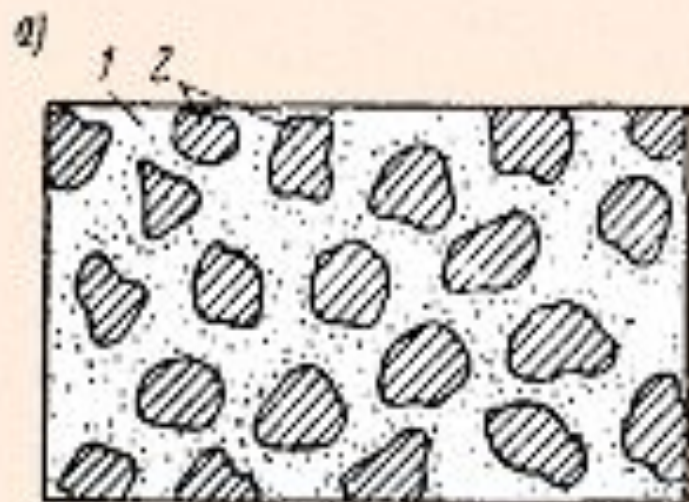
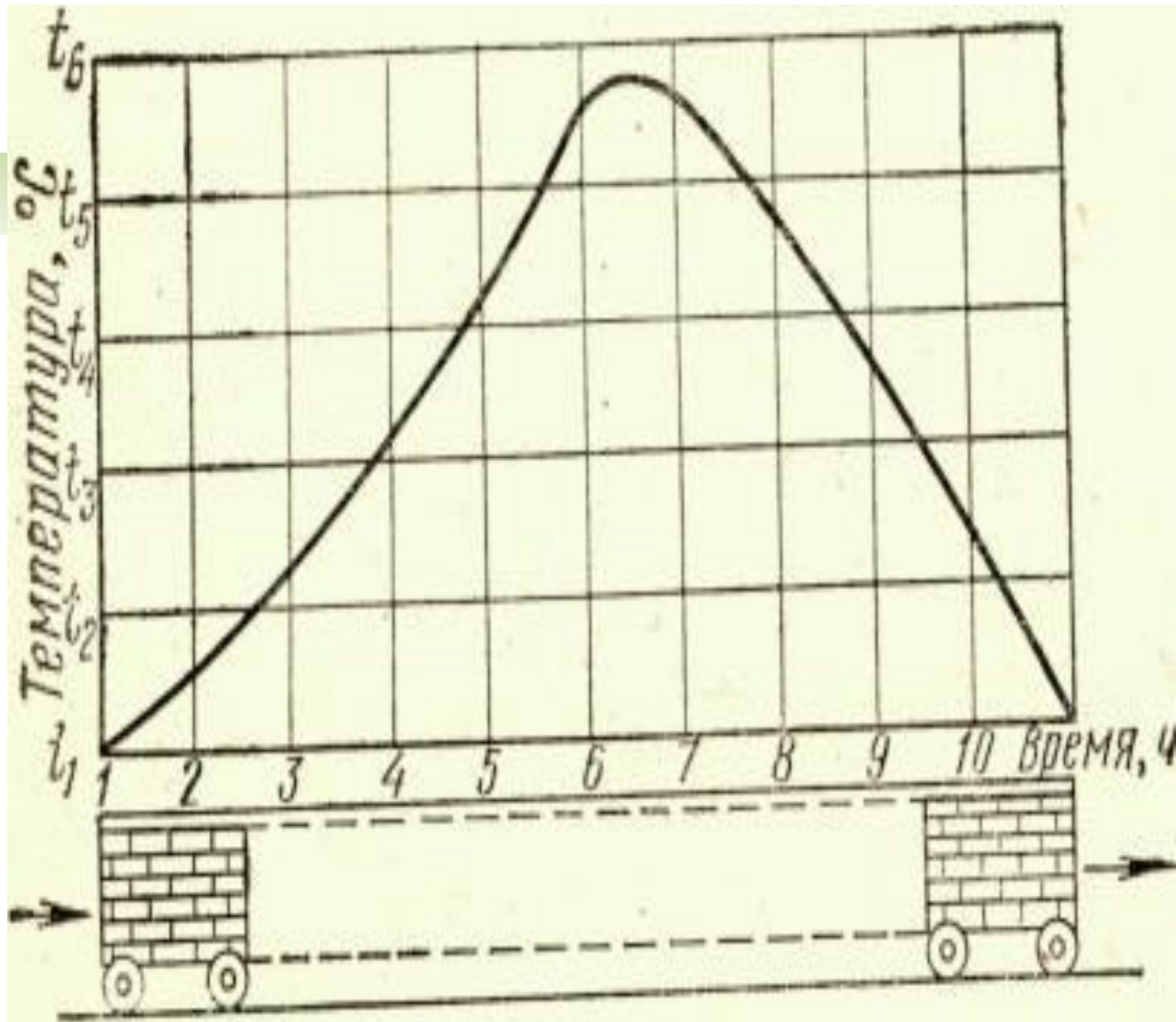


Рис.1 . Схема формирования структуры при обжиге сырца пластического прессования

а — схема структуры пластического глиняного теста; б — схема структуры высушенного сырца; в — схема обожженного керамического черепка

- Во время сушки, по мере испарения из сырца влаги, зерна заполнителя сближаются между собой, контактируя в отдельных точках и гранях, и образуют таким образом скелет высушенного изделия.
- Суспензия, высыхая, осаждает на скелете свою коллоидную фракцию.
- Таким образом, зерна заполнителя оказываются покрытыми сплошной «обмазкой» 3 из коллоидной фракции глины (**рис 1б**).
- Эта обмазка является наиболее легкоплавкой частью всей керамической массы, так как в ее составе находятся растворимые соли.
- По мере нагревания сырца эта обмазка плавится, образуя стекловидную фазу 4, которая цементирует контактные поверхности отдельных зерен.
- Кроме того, в образовавшемся жидком расплаве частично растворяются поверхностные слои зерен наполнителя, образуя пересыщенные растворы, из которых выкристаллизовываются новые минералообразования, цементирующие скелет в виде кристаллических сростков (**рис 1в**).
- Жидкая фаза, образующаяся на контактных поверхностях, затекает в трещины и поры и стекает к поверхностям частиц, не пришедших еще в контакт, увеличивая тем самым общую величину контактной поверхности

- Весь процесс обжига подразделяется на три периода: нагрев до конечной температуры обжига, выдержка при этой температуре и охлаждение.
- Для каждого из этих периодов устанавливается режим.
- Под **режимом обжига** подразумевается зависимость между температурой и временем обжига, которая выражается температурной кривой обжига (рис. 2).
- **Режим обжига** представляет собой комплекс взаимосвязанных факторов:
 - - скорости подъема температуры
 - - конечная температура обжига
 - - длительность выдержки при конечной температуре
 - - характеристика газовой среды и скорости охлаждения
- Рациональным режимом обжига называется такой режим, при котором можно в наиболее кратчайший срок при минимальном расходе топлива обжечь изделие без дефектов с высокими техническими характеристиками



- Рис. 2. График работы туннельной печи
- Температуры, нанесенные на кривую, относятся к определенной точке температурного поля печи.
- Температурный режим печи характеризуется скоростью подъема или падения температуры в отдельных зонах печи.

Т
е
м
п
е
р
а
т
а
р
а

1000

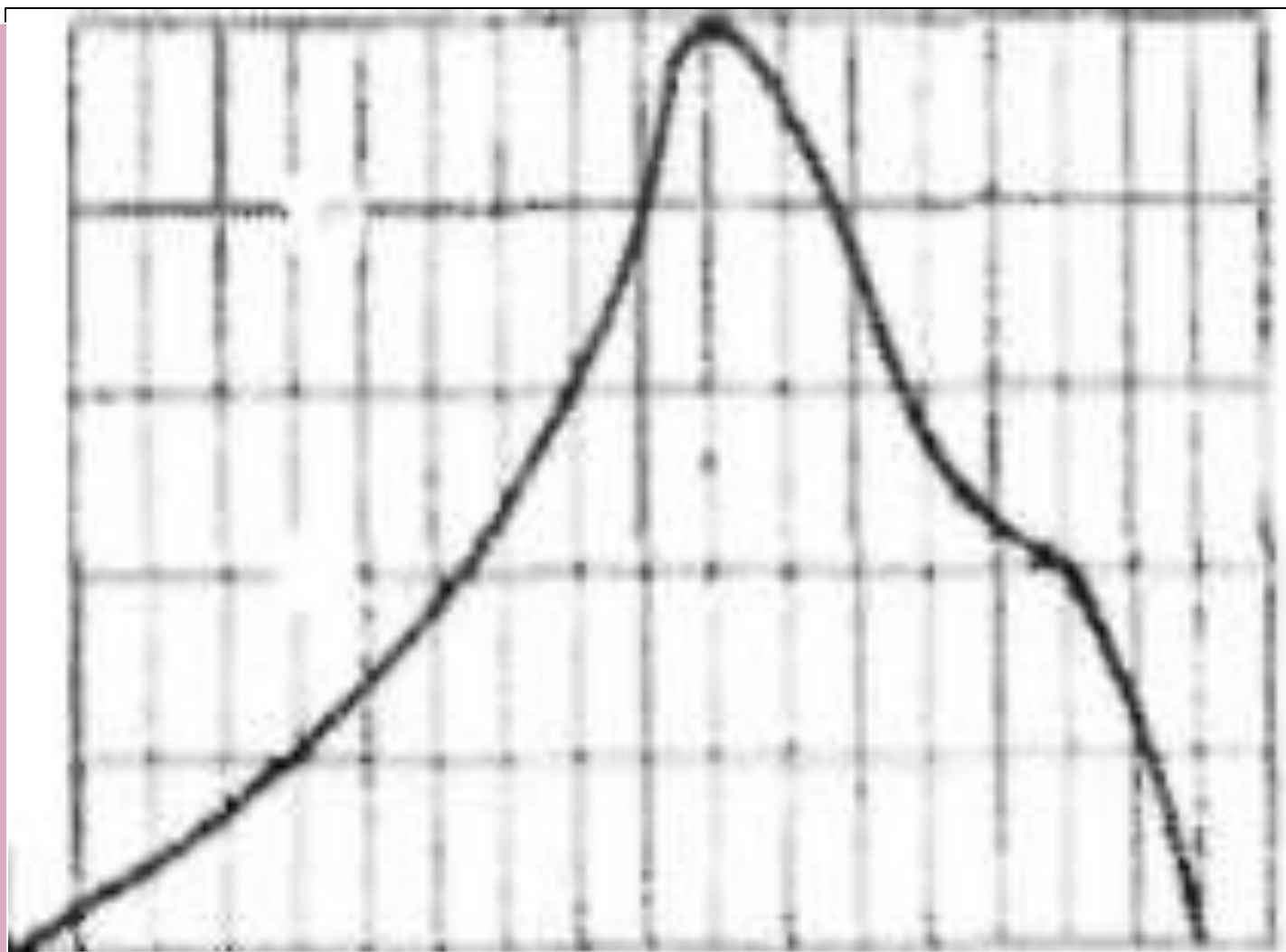
800

600

400

200

0



2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36

Время, час

- В печь сырец поступает с влажностью 8-12%, где в начальный период происходит досушивание сырца
- Интервал температур обжига лежит в пределах: от 900 до 1100⁰С для кирпича, камня, керамзита; от 1000 до 1300⁰С для клинкерного кирпича, плиток для полов, гончарных изделий; от 1300 до 1800⁰С для огнеупорной керамики
- Изделия полусухого прессования обжигают примерно на 50⁰С выше, чем изделия пластического прессования
- Важнейший фактор режима обжига — зависимость между химическим составом печной среды и временем обжига (газовый режим).
- Печная среда является восстановительной при избытке кислорода до 1%, нейтральной — 1,5-2, окислительной — 2,5, сильноокислительной — до 10 %.
- При установлении газового режима для обжига изделий из тугоплавких и легкоплавких глин в период до полного выгорания углерода и разложения карбонатов поддерживают сильноокислительную среду, в конечный период нейтральную или восстановительную для обеспечения полного спекания.
- Температурный режим обжига кирпича и эффективных керамических камней условно разделяется на четыре периода: досушки (до 200⁰С), подогрева (окура - 700-800 °С), собственно обжига (взвар - 900-1050⁰С), остывания (охлаждения до 40-50⁰С).

- Длительность обжига — один из важнейших факторов, определяющих качество изделий и производительность печного агрегата.
- Известно, что при температуре 200-800°C выделяется летучая часть органических примесей глины и выгорающих добавок, введенных в состав шихты при формовании изделий и, кроме того, окисляются органические примеси в пределах температуры их воспламенения.
- Этот период характерен весьма высокой скоростью подъема температур — 300-350, а для эффективных изделий — 400-450°C/ч, что способствует быстрому выгоранию топлива, запрессованного в сырец.
- Затем изделия выдерживают при этой температуре в окислительной атмосфере до полного выгорания остатков углерода.
- Дальнейший подъем температуры от 800°C до максимальной связан с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов и значительным структурным изменением черепка, поэтому скорость подъема температуры замедляют до 100-150, а для пустотелых изделий — 200-220°C/ч.

- По достижении максимальной температуры обжига изделие выдерживают для выравнивания температуры по всей толще его, после чего температуру снижают на 100-150°C, в результате изделие претерпевает усадку и пластические деформации.
- При дальнейшем повышении температуры происходит вспучивание материала, плотность его уменьшается за счет увеличения объема пор. Это явление носит название пережог
- Затем интенсивность охлаждения при температуре ниже 800°C увеличивается до 250-300°C/ч и более, ограничением спада температуры могут служить лишь условия внешнего теплообмена.
- Охлаждение обожженных изделий - не менее ответственная операция, чем нагрев
- При переходе из пиропластического состояния в твердое необходимо задержать охлаждение во избежание появления местных напряжений и в связи с этим разрыва массы
- Так как при нагревании кварц (кремнезем), имеющийся в массе претерпевает модификационные превращения в изделия возникают дополнительные напряжения.
- Кроме того модификационные превращения кремнезема сопровождаются изменениями в объеме. Опасен в этом смысле интервал температур 650-500°C в связи с модификационными превращениями α - и β -кварца, сопровождающимися объемными изменениями, что влияет на прочность и целостность изделия при обжиге и, следовательно, на выбор соответствующих режимов обжига
- Быстрый переход через температуру 575°C вызывает общее разрыхление обожженного черепка и появление в изделии тонких трещин (холодный треск)
- То же самое имеет место и при затвердевании стекловатой фазы, так как ее объемные изменения проходят неравномерно.
- По этой причине при быстром охлаждении в периферийных зонах изделия наблюдается разрыхление структуры, от чего прочность его уменьшается, а хрупкость увеличивается

- В течение периода охлаждения сырец подвергается термическому сжатию, при котором возникают напряжения от температурного перепада между наружными и внутренними слоями.
- При медленном охлаждении черепок имеет возможность еще лучше «вызреть» благодаря постепенному и более полному завершению реакций в жидкой фазе, равномерному течению полиморфных превращений кварца и объемных изменений жидкой фазы при ее затвердевании.
- Это улучшает структуру черепка, повышает его прочность и уменьшает хрупкость
- Удовлетворительные результаты получены при таких скоростных режимах охлаждения: быстрое охлаждение от максимальной температуры обжига до 600° и от 500° до обычной, а в интервале от 600 до 500° — медленное охлаждение, что частично исключает вредное влияние полиморфных превращений кварца.
- Однако в обычных туннельных печах скоростные режимы обжига не могут быть реализованы из-за большой неравномерности температурного поля по сечению обжигательного канала.

- Механическая прочность кирпича и керамических камней повышается с увеличением содержания стекловидной фазы в массе изделий.
- Однако при относительно низких температурах обжига в массе изделий содержится мало стекловидной фазы (6-8 %), изделия имеют повышенную пористость (более 8 %), а нередко и низкую механическую прочность (7,5 МПа) и являются не морозостойкими.
- Хорошо обожженные изделия имеют низкие адсорбционные свойства, высокую прочность и требуемую морозостойкость.
- В процессе обжига, особенно засоленных глинистых пород, а также в процессе эксплуатации на поверхности обожженных керамических изделий могут образовываться высолы в виде белых налетов.
- В зависимости от состава глины и часто от степени обжига изделия получают различную окраску: при нормальном обжиге – краную, при слабом – розовую, при сильном – темно-красную
- Имеются также глины, богатые известью, придающие кирпичу желтую или розово-желтую окраску
- Хороший стеновой кирпич должен иметь матовую поверхность (не стекловидную), при ударе давать звонкий, ясный звук, не иметь трещин на лицевых сторонах (ложковой и тычковой), раковин и внутренних пустот
- Он должен иметь однородный излом, быть достаточно прочным и легким

Обжиг керамических изделий в вакууме

- Перспективным направлением, расширяющим технологические возможности управления процессами формирования эксплуатационных свойств керамических материалов и изделий, является обжиг в вакууме
- На примере минералов каолинита, монтмориллонита, иллита, входящих в состав глин, показано, что в вакууме при избыточном давлении 13,3 Па их дегидратация заканчивалась при температуре на 100-200°C ниже, а интенсивное газовыделение на 50-100°C ниже, чем при обжиге в условиях атмосферного давления.
- Для примесных минералов глин процесс газовыделения в вакууме заканчивался при температуре на 50-150°C, а разложение карбонатов сульфатов на 100-150°C ниже, чем на воздухе.
- Обжиг керамических материалов в вакууме приводит к ускорению реакций между Fe_2O_3 и Al_2O_3
- В вакууме при разряжении 13,3 Па кирпич может быть обожжен за 9 ч при температуре на 80°C ниже, чем при атмосферном давлении, при этом прочность кирпича возрастает в 3 раза.
- Использование вакуума в технологии строительной керамики различного назначения обеспечивает интенсификацию физико-химических процессов структурообразования материала, позволяет расширить интервал спекания; повысить эксплуатационные характеристики изделий; заменить дорогостоящие огнеупорные глины широко распространенным керамическим сырьем; снизить температуру и сократить продолжительность термообработки.

- Некоторые глины, содержащие органические примеси, обнаруживают экзотермический эффект – выделение тепла от окисления гумуса
 - Аналогичное явление обнаруживается и при искусственном введении измельченного топлива в шихту
-
- Реакция сгорания топлива ускоряется от каталитического действия керамических масс как при низких, так и при высоких температурах вследствие общего закона каталитического действия на реакцию горения всех твердых тел
 - Каталитическое влияние масс зависит от их химического состава, увеличивается с увеличением содержания в них железа
 - Вследствие этого каталитическое влияние керамической массы из легкоплавких глин на реакцию горения топлива больше, чем из огнеупорных, и удаление летучих фракций из топлива в этих условиях начинается при пониженных (по сравнению с обычными) температурах – в интервале 350-400⁰С.
 - По достижении этих температур топливо, находящееся в глине или запресованное в массу, начинает низкотемпературное беспламенное горение, в то время как температура воспламенения его в обычных условиях на 100-150⁰С выше