Д. т. н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (Ш), П. В. Дякин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.2.046.512:66.046.44

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования<sup>\*</sup>

Изучено влияние температуры неизотермического нагрева в интервале 1100–1500 °С на показатели усадки и степень кристобалитизации образцов кварцевых сталеразливочных огнеупоров с керамобетонной структурой. Образующийся при повышенных температурах кристобалит характеризуется пониженной (150–220 °С) температурой перехода в низкотемпературную форму. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры с керамобетонной структурой характеризуются повышенной термостойкостью и в отличие от корундографитовых, нуждающихся в предварительном высокотемпературном разогреве, могут эксплуатироваться без последнего («холодный старт»).

**Ключевые слова:** плавленый кварц, BKBC, керамобетон, центробежное формование, сталеразливочные огнеупоры, кристобалит, ТКЛР, усадка при обжиге, пористость, предел прочности при сжатии.

К ак отмечено в статьях [1–4], в последние годы производство кварцевых сталеразливочных огнеупоров, производимых в ОАО «Динур» в соответствии с лицензией ООО «Керамбет-Огнеупор», осуществляется по керамобетонной технологии с применением центробежного метода формования. Эта технология была разработана и реализована в широкомасштабном производстве в результате многолетних исследований и производственного опыта, что нашло отражение в серии изобретений [5–11].

По сравнению с материалами, рассмотренными в предыдущих статьях [12–14], специфика структуры центробежноформованных кварцевых огнеупоров, полученных на основе предельно концентрированных литейных систем с высоким содержанием среднезернистого заполнителя, кардинально отличается по дисперсности и зерновому распределению частиц твердой фазы в полуфабрикате. В связи с этим представляется актуальным отдельное изучение процессов спекания, упрочнения и кристобалитизации материалов, полученных по этой технологии.

<sup>\*</sup> Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–6 в № 1, 3, 4, 6 и 7 за 2015 г.



Исходные материалы и особенности их структуры

Детальный анализ хронологии исследовательских, опытно-промышленных и производственных этапов развития работ в области технологии центробежного формования кварцевых огнеупоров приведен в публикациях [1-3, 15-18]. На современном этапе развития технология центробежного формования изделий с керамобетонной структурой предусматривает применение ВКВС плавленого кварца высокой плотности с содержанием частиц крупнее 63 мкм около 15% с последующим введением зернистого полифракционного заполнителя (дробленого, рассеянного и отмагниченного плавленого кварца) с d<sub>max</sub> до 1,5 мм в количестве до 50% [1, 3]. Полученная при этом формовочная система характеризуется саморастекаемостью при влажности в пределах 6-7 %. За счет этого и оптимизированного по скорости и продолжительности процесса центробежного формования представляется возможным получить полуфабрикат с относительно равномерным по его толщине зерновым составом и существенно пониженной пористостью (порядка 12%). В среднем по толщине стенки полуфабрикат характеризуется содержанием около 35 % частиц размером менее 50 мкм (условно — частицы матричной системы) и 65% полифракционного зернистого заполнителя с диапазоном частиц 0,05-1,5 мм (рис. 1). При этом содержание фракций 50-100, 100-500 мкм и 0,5-1,5 мм ориентировочно составляет 15,

20 и 30% соответственно. С учетом различной плотности матричной системы (рк ~1,90 г/ /см<sup>3</sup>) и зернистого заполнителя (р<sub>к</sub> ~2,15 г/см<sup>3</sup>) объемное содержание последнего в структуре центробежноформованного полуфабриката составляет около 62%, а матричной системы -38% соответственно. По сравнению с полуфабрикатом, полученным шликерным литьем, в том числе и с зернистым заполнителем [12–14, 17], матричная система изделий центробежного формования отличается не только ее пониженной долей, но и относительно меньшим содержанием тонких и сверхтонких частиц ввиду их частичного удаления в виде твердой фазы слива [4, 15, 16, 17]. Вследствие этого процессы спекания, кристобалитизации и упрочнения кварцевых огнеупоров зернистого строения, полученных центробежным формованием, заметно отличаются от процессов, происходящих в материалах, полученных шликерным литьем [12–14].

В отличие от кварцевых керамобетонов, формуемых методами вибролитья и вибропрессования и обычно характеризующихся содержанием макропор (захваченного воздуха), структура центробежноформованных лишена этих дефектов [3, 17, 19, 20, 21]. Благодаря этому достигаются пониженные показатели пористости, повышенные — прочности и коррозионной стойкости. На рис. 1 показана макроструктура материала керамобетонной теплозащитной трубы центробежного формования [22]. Подобные изделия в большей части своего объема характеризуются равномерной зернистой структурой, и только внутренняя их часть (рабочий канал) отличается более тонкозернистой структурой. Из рис. 1, а очевидны полифракционный состав заполнителя и достаточно плотная упаковка частиц в матричной системе материала. Большинство частиц характеризуется анизотропной формой, а самые крупные из них содержат поры диаметром до 20-30 мкм, что характерно для непрозрачного кварцевого стекла [12, 17]. Внутренняя рабочая часть изделия (см. рис. 1, б) характеризуется относительно равнозернистой структурой и отсутствием крупных частиц заполнителя (d<sub>max</sub> в пределах 50-100 мкм).

В отличие от сталеразливочных огнеупоров применительно к центробежноформованным крупногабаритным кварцевым оболочкам роликов, применяемым для транспортировки стальной ленты в печах термообработки динамной стали [1, 18, 21], предъявляются определенные требования по качеству (степени шероховатости) рабочей поверхности. В этой связи технология получения таких изделий предусматривает



Рис. 1. Макроструктура материала центробежного формования: *а* — средняя зона по толщине теплозащитной трубы; *б* — внутренняя поверхность изделия

использование литейных систем со значительно меньшим содержанием зернистой фракции при  $d_{\rm max}$  в пределах 0,2–0,3 мм. Преимущественный размер частиц в средней зоне изделий находится в интервале 20–100 мкм, что соответствует данным рис. 1, б.

Для изучения поведения центробежноформованных материалов зернистого строения при повышенных температурах исследовали изменения линейных размеров образцов в процессе неизотермического нагрева в интервале 20–1500 °C; измерения были проведены на высокотемпературном дилатометре системы «Netzsch Dill 402 С», ФРГ. Во всем интервале температур скорость нагрева принята постоянной и составляла 5 °С/мин (300 °С/ч), т. е. общая продолжительность измерения 5 ч.

Для изучения влияния повышенных температур обжига на показатели свойств образцов, вырезанных из реальных предварительно обожженных изделий (теплозащитная кварцевая труба и оболочка ролика), были проведены опыты по дополнительной их термообработке в течение 30 мин в интервале 1200–1300 °C. Исходные образцы в виде вырезанных из изделий сегментов имели толщину стенки 30 мм для трубы и 45 мм для ролика и такую же высоту. Материал исходной опытной трубы после обжига при 1150 °C характеризовался линейной

усадкой 0,3 %, открытой пористостью и плотностью 12,0 % и 1,93 г/см<sup>3</sup> соответственно. Аналогичные показатели для кварцевой оболочки



Рис. 2. Кривая непрерывной усадки YL образца кварцевого керамобетона центробежного формования в процессе неизотермического нагрева в дилатометре со скоростью подъема температуры 5 °С/мин (300 °С/ч)



Рис. 3. Влияние температуры неизотермического нагрева в дилатометре (300 °С/ч) на YL образца кварцевого керамобетона центробежного формования (1); 2 то же с учетом усадки в процессе предшествующего обжига изделия (1150 °С, 1,5 ч)



Рис. 4. Кривая относительного изменения размеров в процессе нагрева (1) и охлаждения (2) образца кварцевого керамобетона, подвергнутого предварительному изотермическому нагреву до 1500 °C; 3 — расширение образца плавленого кварца

(температура обжига 1120 °C): линейная усадка 0,2 %, открытая пористость 16,5 %.

#### Дилатометрические исследования. Влияние неизотермического нагрева на спекание и кристобалитизацию

Использование для исследований современвысокотемпературного ного дилатометра представило возможность не только изучить тепловое расширение, но и в широком интервале температур исследовать процессы неизотермического спекания и кристобалитизации материала. Было установлено, что вплоть до температуры неизотермического нагрева 1100 °С образец характеризуется близкой к прямолинейной зависимостью удлинения, определяемой его ТКЛР. Незначительная разница в значениях ТКЛР наблюдается при этом в интервале до 400 °С по сравнению с интервалом 400-1000 °C. Между тем максимальное удлинение образца при 1000 °С не превышает 0,070 %, что несколько выше, чем у исходного плавленого кварца (0,065%).

Как следует из рис. 2, заметная усадка, вызванная эффектом спекания, отмечается уже при достижении температуры нагрева 1150 °C (0,04 %). Значительный ее рост отмечается в интервале 1200–1350 °C. В интервале 1350– 1400 °C рост усадки резко уменьшается вследствие протекания сопутствующего при этом процесса кристобалитизации. В интервале 1400–1500 °C по той же причине рост усадки уменьшается до 0,1 %. Общий характер зависимости линейной усадки образца от температуры неизотермического нагрева в дилатометре показан кривой 1 на рис. 3.

Исходный образец, вырезанный из обожженного изделия, характеризовался исходной линейной усадкой 0,3%. Поэтому суммарная усадка, согласно кривой 2 на рис. 3. при всех значениях температуры на 0,3% выше, чем по кривой 1. Из характера кривой 1 следует, что интенсивный рост усадки (от 0,3 до 0,9%) наблюдается в интервале 1250-1350°С. Последующее повышение температуры на 100 °С (от 1350 до 1450 °С) сопровождается 4-кратным уменьшением роста усадки (только на 0,15%). Это свидетельствует о прогрессирующем вкладе эффекта кристобалитизации материала по мере роста температуры неизотермического нагрева. На рис. 4 показаны данные по тепловому расширению и изменению линейных размеров кристобалитсодержащего образца после его предварительной температурной обработки на дилатометре в интервале 20-1500 °С. Из рис. 4 следует, что уже в самом начале нагрева до 100 °С проявляется разница в показаниях расширения опытного образца (кривая 1) и образца плавленого кварца (прямая 3). Существенный рост расширения, обусловленный переходом низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный (α). отмечается в интервале 150-220 °С. Максимальное значение ТКЛР при этом соответствует температуре 200 °С. При этом показатель роста при переходе составляет 0,225%. При повышении температуры неизотермического нагрева от 220 до 880 и 1400 °С изменение длины образца весьма незначительно — 0,25 и 0,26 % соответственно. Это обусловлено тем, что в указанном интервале температур показатели ТКЛР и плотности α-кристобалита сопоставимы с аналогичными показателями плавленого кварца [17, 23].

Из сопоставления кривой 1 и прямой 3 (см. рис. 4) следует, что в интервале 300-1300 °C показатели линейного роста аналогичны и разница между ними находится в пределах точности измерения. Приведенные данные свидетельствуют о том, что кварцевые огнеупоры даже с определенным содержанием кристобалита в указанном интервале температур характеризуются высокой термостойкостью. Благодаря этому оказалось возможным повысить стойкость кварцевых сталеразливочных защитных труб, которые между плавками не охлаждались ниже 300 °C [22]. При повышении температуры нагрева от 1400 до 1500 °C отмечается значительное уменьшение показателя относительного роста образца (до 0,17%). Обратный ход кривой 2 (см. рис. 4) в пределах температур охлаждения от 1400 до 600 °С аналогичен ходу кривой 1. При дальнейшем понижении температуры разница между кривыми нагрева и охлаждения возрастает вследствие понижения температурного интервала обратного перехода α- в β-кристобалит. Последний в этом случае оказывается довольно узким (175-150 °С) против 150-220 °С при первичном нагреве.

Следует отметить, что упорядоченный α-кристобалит превращается в низкотемпературный β-кристобалит при 270 °C [17, с. 80], т. е. точка этого перехода согласно нашим экспериментальным данным заметно сдвигается в сторону пониженных температур. Данное различие ранее было отмечено [23] применительно к кварцевой керамике с различным содержанием кристобалита [22, 24, с. 557]. При этом была обнаружена закономерность, состоящая в том, что по мере увеличения содержания кристобалита в керамике температура его перехода существенно возрастает вплоть до 250–260 °C [24, с. 557]. Обнаруженный эффект понижения температурного интервала полиморфного превращения кристобалита с практической точки зрения представляется весьма ценным ввиду того, что заметно (на 50–100 °C) расширяется температурная область высокой термостойкости кварцевых огнеупоров с определенным содержанием кристобалита. Исходя из данных рис. 4 (рост образца в области температур кристобалитового перехода 0,225 %) и аналогичного значения роста для 100 %-ного кристобалита — 1,70 % [17, 25], по интерполяционному методу [26] можно оценить содержание кристобалита в материале на уровне 13 %.

Как было отмечено, значение ТКЛР изученного образца, вырезанного из кварцевого огнеупора с керамобетонной структурой, только незначительно отличается от ТКЛР исходного плавленого кварца. Поэтому можно предположить, что содержание кристобалита в образце огнеупора не превышает 2 %, хотя с учетом предшествующего обжига при 1150 °С он уже находится в предкристобалитном состоянии. Последующий неизотермический нагрев образца на протяжении 1 ч в интервале 1200–1500 °С сопровождается повышением содержания кристобалита до 13 %.

При рассмотрении кинетики и механизма кристобалитизации кварцевых огнеупоров зернистого строения следует учитывать влияние на этот процесс фактора поверхности раздела фаз [17, 18]. Поэтому с учетом того, что кристобалитизация начинается на поверхности, в данном случае важную роль играет повышенный интервал размера частиц. Вследствие этого вполне очевиден тот факт, что для частиц со значительной разницей в дисперсности (например, 5 мкм и 0,5 мм) в случае сопоставимой толщины кристобалитового слоя его объемное содержание будет отличаться в десятки и даже сотни раз. Поэтому степень кристобалитизации матричной системы (частицы в пределах 0,1-50 мкм) и заполнителя (0,05-1,5 мм) в кварцевых огнеупорах зернистого строения кардинально различается. Эта разница в кристаллизационной способности матричной системы и зернистого заполнителя существенно увеличивается еще и вследствие того, что содержание примесей, ускоряющих кристобалитизацию материала, в исходном плавленом кварце или заполнителе примерно на 1 % ниже, чем в твердой фазе матричной системы [1, 17, 18, 27].

Одна из разновидностей наработки «технологических» примесей обусловлена намолом при мокром измельчении ВКВС высокоглиноземистых мелющих тел и футеровки мельниц. Последние в качестве нежелательных примесей содержат 3,55 % (CaO + MgO), 0,72 % Na<sub>2</sub>O, 0,28 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24, 27]. Все эти оксиды даже при малом их содержании являются интенсификаторами кристобалитизации плавленого кварца [25].

Учитывая рассмотренные факторы применительно к процессу кристобалитизации образца кварцевого керамобетона (см. рис. 4),



Рис. 5. Влияние температуры дополнительного обжига (выдержка 30 мин) на YL (1); 2 — то же с учетом усадки в процессе предшествующего обжига изделия при 1150 °C, 1,5 ч



Рис. 6. Влияние температуры обжига на показатели  $\Pi_{\text{отк}}$  (1),  $\rho_{\text{к}}$  (2) и  $\sigma_{\text{сж}}$  (3) образцов центробежного формования при продолжительности изотермической выдержки при 1000 и 1150 °C 1,5 ч, при 1200–1300 °C 0,5 ч. Скорость нагрева 300 °C/ч

характеризуемого общим содержанием кристобалита 13%, можно допустить следующее. С учетом того что объемное содержание в нем матричной системы составляет около 38%, а заполнителя 62%, можно предположить, что значительная доля кристобалита (например, 60–70%) образована в матрице, а меньшая (30– 40%) — в заполнителе. В соответствии с этим предположением доля кристобалита в матричной системе составит порядка 23–26%, а в заполнителе 2–3%.

Следует отметить, что исключительно высокая термостойкость кварцевых сталеразливочный огнеупоров с керамобетонной структурой позволяет их применение без предварительного разогрева («холодный старт»). Это является явным их преимуществом по сравнению с корундографитовыми, которые требуют проведения предварительного разогрева до 1000 °C.

#### Влияние температуры обжига на свойства материалов

На образцах, вырезанных из серийных изделий (теплозащитная труба и оболочка ролика), были проведены опыты по кратковременному (30 мин) их обжигу в лабораторной электропечи при 1200, 1250, 1270, 1300 °С. Скорость подъема температуры до заданной во всех случаях была постоянной — 5 °С/мин (300 °С/ч), как и при дилатометрических исследованиях (см. рис. 2). На рис. 5 и 6 показано влияние температуры обжига на показатели линейной усадки YL, открытой пористости Потк и плотности  $\rho_{\kappa}$ , а также предела прочности при сжатии σ<sub>сж</sub> образцов трубы с керамобетонной структурой (объемная доля заполнителя в материале ~62 %); при этом учтены показатели после обжига при 1100 и 1150 °C с выдержкой 1,5 ч. Из рис. 5 следует, что YL после дополнительного обжига при 1200 °С увеличивается на 0,2%, а суммарно с предшествующим (кривая 2) составляет 0,5%. При повышении температуры обжига до 1300 °С эти показатели увеличиваются до 0,9 и 1,2 % соответственно. В соответствии с YL изменяются также показатели Потк и ρ<sub>к</sub> (см. рис. 6).

Следует отметить, что определенное влияние на  $\Pi_{\text{отк}}$  материала с керамобетонной структурой оказывает наличие микропор в относительно крупных зернах плавленого кварца, что следует из микроструктуры (см. рис. 1). Вследствие этого показатели  $\Pi_{\text{отк}}$  этих материалов повышаются на 1,0–1,5 %. Снижение  $\Pi_{\text{отк}}$  от 12,0 до 10,6 % (обжиг при 1150 и 1250 °C соответственно) сопровождается резким ростом  $\sigma_{\rm сж}$  — от 75 до 185 МПа. Несмотря на то что после обжига при 1300 °C  $\Pi_{\rm отк}$  достигает

20

9,5 % σ<sub>сж</sub> значительно снижается — примерно в 1,7 раза. Это обусловлено не только заметной кристобалитизацией материала (прежде всего матричной системы), но и проявлением эффекта нескомпенсированной усадки, характерного для огнеупоров зернистого строения [19].

Анализ и сопоставление показателей YL как в процессе неизотермического нагрева в высокотемпературном дилатометре (см. рис. 2, 3), так и при изотермическом обжиге с выдержкой 30 мин (см. рис. 5) показывает, что разница между ними при сопоставимых температурах незначительна. Это следует из рис. 7. При анализе показанных на рис. 7 данных исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении усадки в дилатометре (см. рис. 2), а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки в процессе обжига была одной и той же (5 °С/мин). Поэтому вполне обоснованно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки (30 мин при всех температурах, показанных на рис. 7) характеризовались такими же показателями усадки, как и образцы при нагреве в дилатометре до тех же температур.

Из сопоставления показателей YL при неизотермическом нагреве (см. рис. 7) и аналогичных с дополнительным изотермическим обжигом следует, что уже на стадии нагрева достигается значительное или преимущественное уплотнение (спекание). Так, значение YL при 1200 °C на стадии нагрева составляет 65 % от YL после обжига, а при 1250 и 1300 °C — 45 и 70 % соответственно. Таким образом, и в случае центробежноформованных материалов по аналогии с предыдущими данными для образцов шликерного литья [12–14, 17] весьма существенная доля спекания отмечается на стадии неизотермического нагрева.

Влияние температуры дополнительного обжига на свойства образцов, вырезанных из оболочки ролика, показано на рис. 8. По сравнению с исходным (после обжига при 1120 °C) значением YL = 0,2 % по мере повышения температуры дополнительного обжига значения YL существенно возрастают до 1,05 и 1,75 % при 1250 и 1300 °C соответственно. По мере роста усадки снижается  $\Pi_{\text{отк}}$  и резко увеличивается  $\sigma_{\text{сж}}$ , достигая максимума (80 МПа) при 1250 °C (кривая 3). При обжиге при 1300 °C, хотя и сопровождающем уменьшением  $\Pi_{\text{отк}}$ , значение  $\sigma_{\text{сж}}$  заметно понижается, что связано преимущественно с заметной кристобалитизацией материала [4, 17].

В технологии производства крупногабаритных огнеупорных изделий, и особенно с относительно высокими требованиями по точности



**Рис.** 7. Влияние температуры неизотермического нагрева в дилатометре (*a*) и изотермического обжига продолжительностью 30 мин (*б*) на YL образцов кварцевого керамобетона центробежного формования



**Рис. 8.** Влияние температуры обжига на YL (1),  $\Pi_{\text{отк}}(2)$  и  $\sigma_{\text{сж}}$  (3) образцов центробежного формования, вырезанных из кварцевой оболочки роликов с толщиной стенки 45 мм, при продолжительности изотермической выдержки при 1000, 1120 °C 1,5 ч, при 1200–1300 °C 0,5 ч. Скорость нагрева 300 °C/ч

размеров, исключительную роль играет фактор линейной или объемной усадки при обжиге [1, 4-6, 17]. В этом аспекте весьма важной является взаимосвязь показателей линейной усадки и прочностных свойств ввиду того, что во многих случаях качественным или контрольным показателем является прочность [18]. В отмеченном аспекте представляет интерес рассмотренная зависимость для материалов двух типов, показанная на рис. 9. У материала, соответствующего кривой 1 (кварцевый керамобетон центробежного формования), отмечается резкий рост о<sub>сж</sub> при увеличении YL до 1,0%. При повышении YL до 1,2 % о<sub>сж</sub> заметно снижается вследствие не только кристобалитизации материала, но и проявления эффекта нескомпенсированной усадки [19]. Исходя из анализа рис. 5, 8 и 9 следует очевидный вывод о том, что рассматриваемые кварцевые огнеупоры с керамобетонной структурой можно характеризовать как крайне низкоусадочные. Так, при



Рис. 9. Влияние YL на  $\sigma_{cx}$  образцов кварцевого керамобетона, вырезанных из теплозащитной трубы с толщиной стенки 30 мм (1) и из кварцевой оболочки роликов толщиной 45 мм (2)



**Рис. 10.** Влияние Π<sub>отк</sub> на σ<sub>сж</sub> образцов центробежного формования кварцевого керамобетона, вырезанных из теплозащитной трубы с толщиной стенки 30 мм (1) и из кварцевой оболочки роликов толщиной 45 мм (2)

УL при обжиге 0,3, 0,5 и 1,1 % показатели  $\sigma_{cm}$  составляют 75, 130 и 180 МПа соответственно. Между тем для сталеразливочных огнеупоров рассматриваемого класса достаточными являются значения  $\sigma_{cm} = 30 \div 50$  МПа, что достижимо при YL = 0,1 ÷ 0,2 % [18]. У материала, соответствующего кривой 2 (оболочки ролика), рост показателей  $\sigma_{cm}$  по мере увеличения YL по отношению к кривой 1 значительно меньший. При YL 0,15, 0,40 и 1,1 % показатели  $\sigma_{cm}$  равны 20, 40 и 80 МПа.

Одна из основных причин этого различия состоит в существенной разнице пористости как исходного полуфабриката, так и материала после обжига при сопоставимых температурах (см. рис. 6, 8). Не менее важной причиной является также структура сопоставляемых материалов. Для материала из оболочки роликов характерна значительная разница зернового распределения и показателей  $\Pi_{\text{отк}}$  по толщине стенки (45 мм). Определенное влияние на показатели  $\sigma_{cm}$ , по всей видимости, оказывает и масштабный фактор, а именно размер (или объем) образцов для испытаний. Если для материала, соответствующего кривой 1, показатели среднего объема образцов для испытания составили 40 см<sup>3</sup>, то для кривой 2 - 100 см<sup>3</sup>. Все отмеченные факторы влияют также на зависимость показателей  $\sigma_{cm}$  от  $\Pi_{otk}$  (рис. 10). Для кривой 1 при незначительном уменьшении пористости — с 12,0 до 10,7 % — значение σ<sub>сж</sub> увеличивается в 4 раза, а при дальнейшем понижении Потк осж снижается ввиду как заметной кристобалитизации, так и эффекта нескомпенсированной усадки [19]. Для кривой 2 максимальное значение осж отмечается в области  $\Pi_{\text{отк}} = 14 \div 15$  %.

Применительно к сталеразливочным кварцевым огнеупорам, производимым в ОАО «Динур» по керамобетонной технологии, требования по их исходной механической прочности (осж), определяемой непосредственно на кольцах, вырезанных из изделий, составляет обычно 30-50 МПа [18, с. 29]. Эти показатели обычно достигаются при значениях усадки при обжиге, не превышающих 0,3%. Как следует из рис. 6, уже при незначительном повышении температуры обжига  $\sigma_{cw}$  этих материалов резко увеличивается. Это дает основание предположить, что уже на первых стадиях службы кварцевых огнеупоров их прочностные показатели резко возрастают по сравнению с исходными. Вследствие в том числе и этого фактора повышается эрозионная стойкость огнеупоров этого класса. При этом следует учитывать и тот факт, что в отличие от других видов оксидной керамики показатели прочности при изгибе кварцевой керамики с ростом температуры до 1100-1150 °C значительно увеличиваются [18, 25, 28]. Этот эффект, по всей видимости, объясним уменьшением интенсивности напряжения у кончика трещины вследствие рассеяния энергии, происходящего путем пластической релаксации в вязкой стеклофазе на границах зерен [28, 29].

Следует отметить, что падение значений  $\sigma_{cx}$  при повышенной температуре обжига (см. рис. 6, кривая 3) обусловлено определенной деструкцией материала при охлаждении за счет перехода высокотемпературной формы кристобалита в низкотемпературную. Реально в условиях разогрева и эксплуатации в интервале высоких температур (>1200 °C) прочность материалов по сравнению с исходной («холодной») повышается.

Таким образом, с использованием высокотемпературного дилатометра изучено влияние температуры неизотермического нагрева на показатели усадки и кристобалитизации образца кварцевого керамобетона, вырезанного из тела изделия. На образцах двух типов кварцевых огнеупоров изучено влияние температуры дополнительного кратковременного (30 мин) обжига на их усадку, пористость и предел прочности при сжатии. Материал кварцевых огнеупоров с керамобетонной структурой характеризуется весьма низкой усадкой при обжиге. При значениях линейной усадки 0,3, 0,5, 1,1% показатели  $\sigma_{cm}$  составляют 75, 130 и 180 МПа соответственно. Для достижения нормируемой для аналогичных изделий  $\sigma_{cm}$  (30–50 МПа) достаточной является усадка

### Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе BKBC / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.

**Pivinskii**, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quarts ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. -2014. -Vol. 55, Ne 4. -P. 311-317.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 2. Quartz steel – pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56,  $\mathbb{N}$  1. — P. 20–25.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть З. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.

5. **А. с. 165289.** Способ формования керамических изделий / Ю. Е. Пивинский, И. Б. Волчек, Е. В. Рожков ; заявл. 03.04.89 ; опубл. 08.02.91, Бюл. № 21.

6. *А. с.* **1628460.** Способ формования сталеразливочных стаканов / И. Б. Волчек, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, Е. В. Рожков ; заявл. 31.07.89 ; опубл. 15.10.90.

7. Пат. 2122534. Способ изготовления литого сталеразливочного огнеупора / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В.; заявл. 24.07.97; опубл. 27.11.98, Бюл. № 33.

при обжиге в пределах 0,1–0,2 %. Обнаружено, что переход образовавшегося при повышенных температурах α-кристобалита в низкотемпературный β-кристобалит протекает в интервале 150–220 °C, что значительно ниже, чем для упорядоченного кристобалита. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры с керамобетонной структурой характеризуются повышенной термостойкостью и в отличие от корундографитовых, нуждающихся в предварительном высокотемпературном разогреве, могут эксплуатироваться без последнего (так называемый «холодный старт»).

(Продолжение следует)

8. *Пат.* 21009714. Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З.; заявл. 27.02.97; опубл. 23.02.98, Бюл. № 12.

9. *Пат.* 2109713. Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных стаканов / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З.; заявл. 27.02.97; опубл. 23.04.98, Бюл. № 12.

10. *Пат.* 2272012. Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М.; заявл. 22.08.05; опубл. 20.03.06, Бюл. № 8.

11. **Пат. 2153481.** Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В. ; заявл. 18.06.98 ; опубл. 27.07.00, Бюл. № 21.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.

13. **Пивинский, Ю.** Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.

**Pivinskii, Yu. E.** Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and regularities of the process / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 551–558. 16. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 6–9.

*Pivinskii, Yu. E.* Centrifugal casting of ceramics and propities of the castings / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. І. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. *Суздальцев* ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

21. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

22. **Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разливки стали / Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.

**Pivinskii, Yu. E.** Record-breaking durabilility of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii. A. V. Makarov // Refractories and Industrial Ceramics. -2005. -Vol. 46, N 1. - P. 27, 28.

23. Литовская, Т. И. Особенности теплофизических свойств безобжиговой кварцевой керамики на основе ВКВС / *Т. И. Литовская, Ю. Е. Пивинский,* Ф. С. Каплан [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.

Litovskaya, T. I. Features of the thermophysical properties a highly concentrated ceramic binder suspension-base unfired guartz ceramic/T.I.Litovskaya, Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan [et al.] // Refractories. — 1990. — Vol. 30,  $\mathbb{N}$  11/12. — P. 701–705.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.

26. **Нишанова, И. Е.** К вопросу получения изделий из кварцевого стекла методами керамической технологии / И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман // Высокотемпературные материалы : сб. статей. — М. : Металлургия, 1966. — С. 82–91.

27. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные суспензии непрозрачного кварцевого стекла и материалы на их основе / Ю. Е. Пивинский, Н. Г. Котова, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1986. — № 6. — С. 14–19.

**Pivinskii, Yu. E.** Higly concentrated suspensions of nontransparent fused quartz and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, N. G. Kotova, F. S. Kaplan // Refractories.  $-1986. - Vol. 27, N \ge 5. - P. 318-323.$ 

28. **Пивинский, Ю. Е.** Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Ю. Е. Пивинский. — Л. : Наука, 1989. — С. 109–125.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с. ■

Получено 17.07.15 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



# Ceramitec 2015 — Технологии, Инновации, Материалы

20-23 октября 2015 г.

г. Мюнхен, Германия

http://www.ceramitec.de/en/home