

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.762.2.046.512:666.3.022.66

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА. Часть 6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И КРИСТОБАЛИТИЗАЦИЮ МАТЕРИАЛОВ*

Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1350 °С на показатели усадки, пористости, плотности, прочности образцов на основе как ВКВС плавленного кварца с различной дисперсностью, так и литейных систем с зернистым наполнителем на их основе. Максимальные показатели предела прочности при изгибе достигаются после обжига в интервале 1200–1250 °С. При этом значения пористости для различных материалов находятся в пределах 6–9 %. При дальнейшем повышении температуры обжига несмотря на увеличение плотности прочность материалов понижается вследствие образования кристобалита. Показано, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания, является вязкость исходного плавленного кварца в соответствующем интервале температур.

Ключевые слова: ВКВС, плавленный кварц, кристобалит, усадка при обжиге, пределы прочности при изгибе и сжатии, ТКЛР, вязкое течение, теория спекания, уравнение Пивинского.

Две предыдущие статьи настоящей серии [1, 2] посвящены исследованию кинетики изотермического и неизотермического спекания материалов на основе плавленного кварца и изучению влияния этого процесса на свойства образцов. При этом в качестве базовой была принята температура обжига 1250 °С с различной продолжительностью изотермической выдержки. В настоящей работе была поставлена задача изучения процесса спекания в достаточно широком интервале температур — от 1000 до 1350 °С. При этом продолжительность изотермической выдержки преимущественно составляла 1 ч, в ряде случаев 30 мин. С учетом режимов обжига, в том числе и при повышенных температурах (>1250 °С), изучен и сопутствующий процесс кристобалитизации материала [3–5]. Как и в предшествующих работах, в качестве объекта исследований были использованы литые образцы как на основе исходных суспензий плавленного кварца с различными исходными характеристиками (табл. 1), так и с зернистым наполнителем (табл. 2). Об-

разцы обжигали в электропечи со скоростью нагрева 300 °С/ч до заданной температуры с последующей выдержкой (60 или 30 мин) и произвольным охлаждением.

Влияние температуры обжига на свойства материалов

По аналогии с предшествующими работами [1, 2] в настоящем исследовании в зависимости от температуры изотермического спекания с выдержкой 1 ч сопоставляли основные характеристики различных пар материалов, полученных как из исходных суспензий (на всех последующих рисунках кривые 1), так и на основе той же суспензии с зернистым наполнителем (кривые 2). На рис. 1 показано влияние температуры обжига на показатели линейной усадки Y_L , кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов на основе базовой ВКВС плавленного кварца (кривые 1) и с зернистым наполнителем (см. табл. 1 и 2, состав 1). Установлено, что после обжига при 1000 °С усадка образцов практически отсутствует и становится заметной только при повышении температуры до 1100 °С.

Из рис. 1, а следует, что уже при 1100 °С у образцов двух типов отмечается незначительная Y_L (до 0,05 %). Значительное ее увеличение отмечается при температурах обжига, превышающих 1200 °С. При этом Y_L образцов на основе ВКВС (кривая 1) заметно больше, чем у образцов с зернистым наполнителем (кривая

* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–5 в № 1, 3, 4 и 6 за 2015 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

Таблица 1. Характеристика исходных суспензий

| Состав | Плотность, г/см ³ | C _V | Содержание частиц, % | | | Медианный диаметр d _{мед} , мкм | П _{отл} , % |
|--------|------------------------------|----------------|----------------------|---------|----------|--|----------------------|
| | | | < 2 мкм | < 5 мкм | > 63 мкм | | |
| 1 | 1,91 | 0,76 | 15 | 40 | 13,0 | 7,5 | 11,1 |
| 2 | 1,73 | 0,61 | 61 | 95 | – | 1,5 | 21,6 |
| 3 | 1,80 | 0,67 | 43 | 73 | 5,2 | 4,7 | 17,3 |
| 4 | 1,91 | 0,76 | 27 | 41 | 9,3 | 9,2 | 12,5 |

Таблица 2. Характеристика литейных систем с зернистым наполнителем

| Состав | Плотность, г/см ³ | C _V | Состав (по сухому веществу), % | | Содержание частиц, % | | | П _{отл} , % |
|--------|------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------|---------|------------|----------------------|
| | | | суспензия | заполнитель (0,063–1 мм) | < 2 мкм | < 5 мкм | 0,063–1 мм | |
| 1 | 1,95 | 0,775 | 70 | 30 | 10,5 | 29 | 38 | 10,2 |
| 2 | 1,85 | 0,710 | 40 | 60 | 25,0 | 38 | 60 | 15,2 |
| 3 | 1,88 | 0,730 | 55 | 45 | 19,0 | 40 | 47 | 10,9 |

2). Максимальная разница (0,55 %) при этом наблюдается при 1300 °С. Следует отметить, что максимальный рост YL отмечается в интервале 1230–1250 °С. При его превышении интенсивность YL заметно уменьшается вследствие начальной стадии кристобалитизации материала, сопровождаемой повышением его вязкости, а соответственно, и кинетики спекания [1–3].

Из рис. 1, б, в следует, что зависимости ρ_{каж} и П_{отк} образцов в преобладающей области изученных температур обжига (до 1250 °С) согласуются с показателями YL (см. рис. 1, а). Из рис. 1, в следует, что по мере повышения температуры П_{отк} образцов закономерно понижается вплоть до 1300 °С, достигая значений 6,7 и 6,2 % (кривые 1 и 2 соответственно). Дальнейшее повышение температуры до 1350 °С приводит к увеличению П_{отк} соответственно до 8,4 и 7,5 %. Весьма необычным является характер зависимости ρ_{каж} образцов от температуры обжига (см. рис. 1, б). Если значения П_{отк} для образцов на основе базовой суспензии (кривая 1) при всех температурах несколько выше аналогичных значений П_{отк} (кривая 2), то зависимость ρ_{каж} имеет более сложный характер. Вплоть до 1230 °С по аналогии с показателями П_{отк} наблюдается некоторое превышение значений ρ_{каж} (кривая 2). При 1250 °С показатели ρ_{каж} становятся равными для обоих составов (2,0 г/см³). В области повышенных температур (1330–1350 °С) для образцов с зернистым наполнителем характерно меньшее значение ρ_{каж}, чем у образцов без наполнителя, что находится в противоречии с аналогичной зависимостью показателей пористости (см. рис. 1, в). Так, образцы с наполнителем (кривые 2), обожженные при 1350 °С, при ρ_{каж} = 2,04 г/см³ ха-

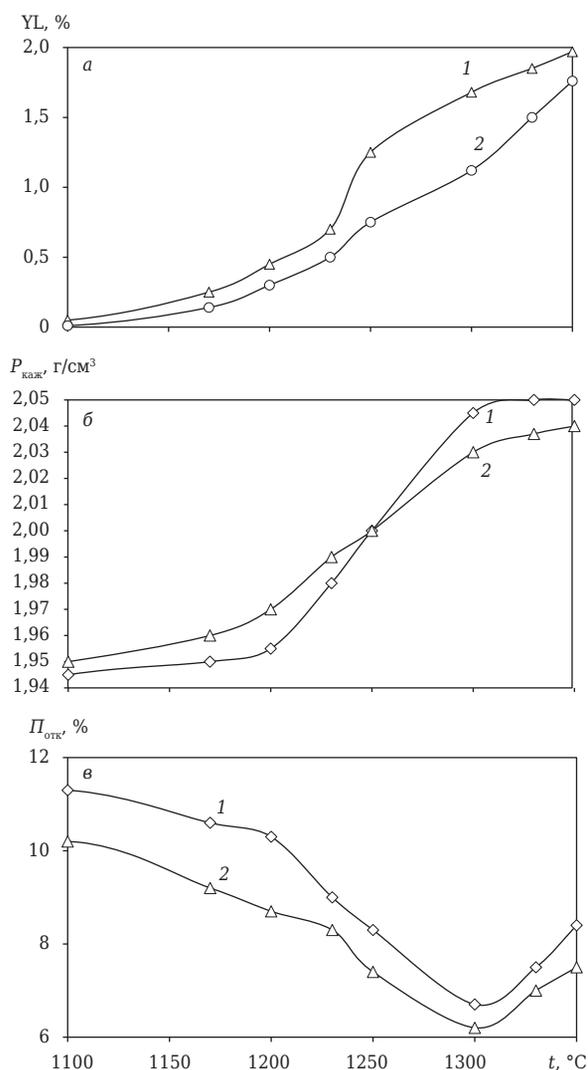


Рис. 1. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на YL (а), ρ_{каж} (б) и П_{отк} (в) образцов на основе ВКВС (кривые 1) состава 1 (см. табл. 1) и образцов с зернистым наполнителем (кривые 2) состава 1 (см. табл. 2)

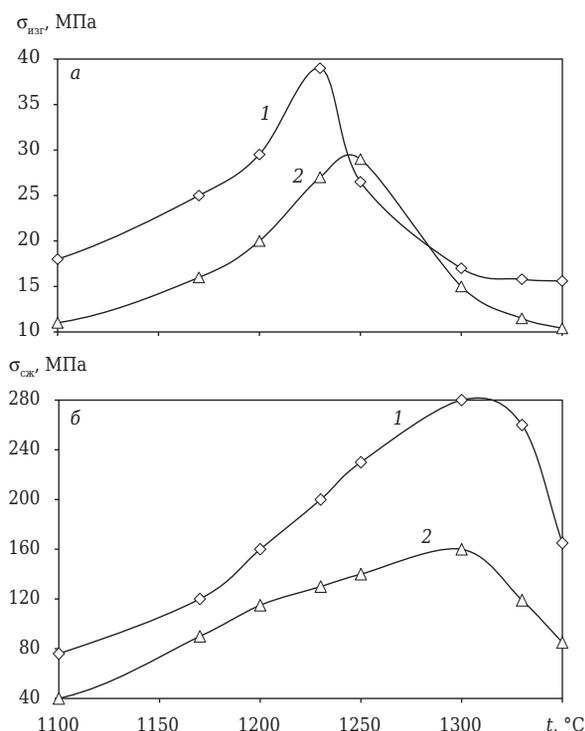


Рис. 2. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на пределы прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а) и сжатии $\sigma_{сж}$ (б) образцов на основе ВКВС (кривые 1) состава 1 (см. табл. 1) и образцов с зернистым наполнителем (кривые 2) состава 1 (см. табл. 2)

рактируются $P_{отк} = 7,5 \%$, а обычные (без наполнителя) — $P_{отк} = 8,4 \%$ при $\rho_{каж} = 2,05 \text{ г/см}^3$.

Отмеченная особенность обусловлена процессом перехода аморфного по своей структуре плавленного кварца, характеризующегося истинной плотностью $2,20 \text{ г/см}^3$, в кристобалит плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$ [3–6]. Процесс перехода высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный, протекающий в области $200\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождается увеличением плотности с $2,20$ до $2,34 \text{ г/см}^3$ и уменьшением объема примерно на 5% . Это приводит к заметному повышению пористости и определенной деструкции, сопровождаемой уменьшением прочности материала. Ввиду значительного влияния на процесс кристобалитизации фактора поверхности раздела фаз данный эффект в большей степени проявляется у материалов без зернистого наполнителя (кривые 1), что и объясняет отмеченную разницу в показателях $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ сопоставляемых материалов.

Ускоренная кристобалитизация образцов на основе ВКВС (кривые 1) обусловлена еще и тем обстоятельством, что содержание SiO_2 в них примерно на 1% ниже, чем в исходном плавленном кварце или зернистом наполнителе. Объясняется это наличием мелкого высокоглиноземистого состава, содержащих не

только $75\text{--}80 \%$ Al_2O_3 , но и стеклофазу сложного состава. Эти примеси способствуют ускорению кристобалитизации [4, 5]. Частичная замена материала ВКВС на более чистый зернистый наполнитель замедляет протекание этого процесса за счет не только пониженного содержания примесей, но и менее развитой поверхности раздела фаз. Следует отметить, что процесс кристобалитизации кардинально влияет также на процесс спекания [3, 4, 7]. С учетом того что кинетика спекания кварцевой керамики зависит исключительно от соответствующих значений вязкости исходного плавленного кварца [4], значительный интерес представляют данные о влиянии на нее частичной кристобалитизации материала. Установлено, что вязкость кварцевого стекла с содержанием кристобалита $2, 9$ и 12% по сравнению с исходной увеличивается в $1,75, 6,7$ и $8,5$ раза соответственно [6]. Содержание кристобалита в материалах, обожженных при $1300\text{--}1350 \text{ }^\circ\text{C}$, равно или превышает приведенные в публикации [6]. С учетом максимальной огнеупорности кристобалита в ряду других модификаций SiO_2 [4, 5] реальное спекание содержащих его материалов возможно только при значительно более высоких температурах (например, в процессе службы огнеупоров).

Влияние температуры обжига на пределы прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и сжатии $\sigma_{сж}$ исследуемых образцов показано на рис. 2. Из рис. 2 следует, что максимальное значение $\sigma_{изг}$ соответствует температурам обжига 1230 и $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ (38 и 29 МПа соответственно); при 1300 и $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ значения $\sigma_{изг}$ образцов резко снижаются. В отличие от проанализированной зависимости $\sigma_{изг}$ от t (см. рис. 2, а) максимальные значения $\sigma_{сж}$ (см. рис. 2, б) образцов соответствуют температуре обжига $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Если у образцов на основе ВКВС (кривая 1) $\sigma_{сж}$ достигает 280 МПа , то у образцов с зернистым наполнителем (кривая 2) он значительно ниже — 160 МПа . При этом относительное снижение показателей $\sigma_{сж}$ после обжига образцов при максимальной температуре — $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ заметнее, чем снижение показателей $\sigma_{изг}$ (см. рис. 2, а), и находится в пределах $55\text{--}60 \%$. Это обусловлено образованием и полиморфным превращением кристобалита, что вызывает дефектность структуры материалов. Анализ зависимостей, показанных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что дефектность материалов, содержащих кристобалит, в большей степени проявляется на $\sigma_{изг}$. При испытаниях кристобалитсодержащих образцов на сжатие их дефектность (микротрещины, разрыв сплошности) на показателях прочности менее выражена, чем при изгибе. И поэтому если соотношение

$\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ образцов, обожженных при 1230 и 1250 °С, не содержащих кристобалит, составляет 5–7, то после 1300 °С (материал содержит кристобалит) оно достигает 9–10.

Для образцов, обожженных при повышенных температурах и поэтому содержащих кристобалит, характерен повышенный ТКЛР, обусловленный характерным превращением низкотемпературного (β) кристобалита в высокотемпературный (α) [4, с. 82]. На рис. 3 показаны температурные зависимости относительного линейного удлинения ΔL и ТКЛР для образцов исходного плавленного кварца и кварцевого огнеупора после обжига при 1300 °С. Видна существенная разница этих показателей. Если для исходного плавленного кварца характерны практически прямолинейные зависимости ΔL и α от t , то у обожженных при 1300 °С образцов (кривые 2) наблюдается рост этих показателей, особенно резкий до 240 °С.

Как следует из рис. 3, ΔL керамики, содержащей примерно 8 % кристобалита (кривая 2), при 230 °С почти в 7 раз выше, чем у исходного плавленного кварца. При этом ТКЛР кристобалитсодержащей керамики при повышении температуры от 20 до 200 °С увеличивается с $0,5 \cdot 10^{-6}$ до $4,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (см. рис. 3, б). При дальнейшем повышении температуры от 200 до 860 °С ТКЛР снижается более чем в 2 раза — до $1,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. У плавленного кварца в интервале 20–900 °С среднее значение ТКЛР составляет $0,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [3, с. 195]. Следует отметить, что в отличие от «классического» кристобалита с температурой фазового перехода 267 °С [4, с. 82] у недостаточно упорядоченного кристобалита, образующегося при обжиге, она снижается до 180–250 °С [8, с. 413]. Из рис. 3 следует, что для кварцевых огнеупоров, содержащих даже незначительное количество кристобалита (до 10 %), с точки зрения их термостойкости наиболее опасен интервал пониженных температур (до 250–300 °С). Между тем следует учитывать, что в случае предварительного медленного, даже низкотемпературного (до 300–400 °С), нагрева огнеупоров с относительно низким (до 5–8 %) содержанием кристобалита они могут быть вполне работоспособными. Однако в технической керамике, например в радиопрозрачных обтекателях высокоскоростных ракет [7–9], даже незначительное содержание кристобалита исключается. Следует учитывать, что в процессе длительной службы кварцевых сталеразливочных огнеупоров в зоне их контакта с металлом или шлаком происходит интенсивная кристаллизация материала и содержание кристобалита в них может достигать 80–90 % [7, 10], что и

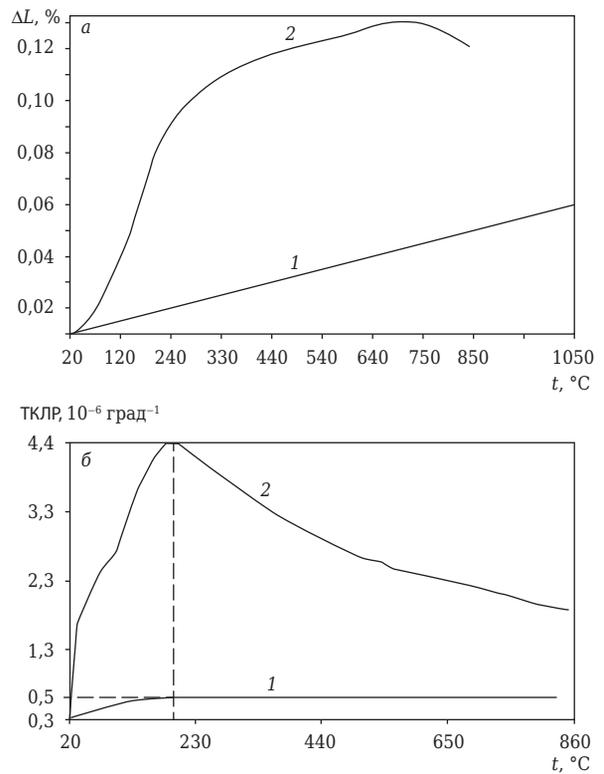


Рис. 3. Зависимости относительного линейного удлинения ΔL (а) и ТКЛР α (б) от t для образцов плавленного кварца (1) и кварцевого огнеупора после обжига при 1300 °С (2)

определяет высокие эксплуатационные характеристики кварцевых огнеупоров [5, 7].

На рис. 4 показаны зависимости γ_L , $\rho_{каж}$ и $P_{отк}$ от температуры обжига образцов на основе ВКВС состава 2 (см. табл. 1) и образцов со значительным (60 мас. %) содержанием зернистого заполнителя (0,063–1 мм) на основе ВКВС. Из рис. 4, а следует, что уже при температуре обжига 1200 °С отмечается двойная разница в показателях γ_L , достигая максимального значения (3,6 %) после 1300 °С. Это обусловлено не только значительным различием исходной пористости образцов, но и тем, что в образцах 2 объемное содержание безусадочного заполнителя составляет около 50 %. Таким же образом изменяются $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ (см. рис. 4, б, в). Уже после 1250 °С $P_{отк}$ образцов 1 оказывается ниже, чем у образцов 2, достигая минимума (5,9 %) после 1300 °С. Обжиг образцов при 1300 °С сопровождается их заметной кристобалитизацией. Об этом свидетельствует, в частности, существенный рост $\rho_{каж}$ образцов 1 до $2,10$ г/см³ при $P_{отк}$ 5,9 % (см. рис. 4, б, в). При этом значение истинной плотности находится на уровне $2,24$ г/см³, что заметно (на $0,04$ г/см³) превышает этот показатель для плавленного кварца. С учетом влияния фактора дисперсности степень

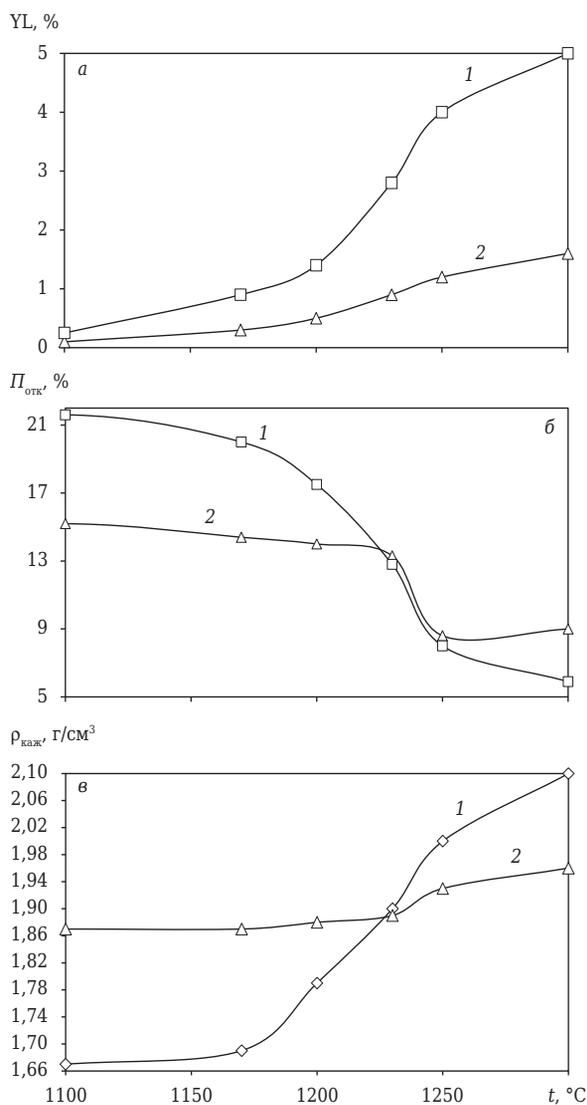


Рис. 4. Влияние t на Y_L (а), $\rho_{каж}$ (б) и $P_{отк}$ (в) образцов 1 на основе ВКВС состава 2 (см. табл. 1) и образцов 2 со значительным (60 мас. %) содержанием зернистого заполнителя на основе ВКВС

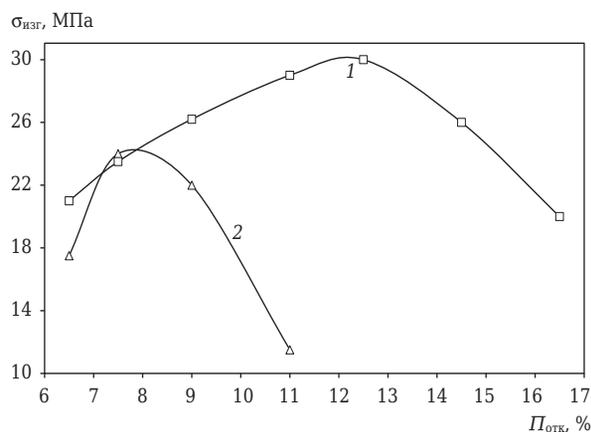


Рис. 5. Влияние $P_{отк}$ на $\sigma_{изг}$ образцов состава 3 (см. табл. 1 и 2) на основе смешанной суспензии (кривая 1) и образцов с зернистым заполнителем (кривая 2)

кристобалитизации образцов 2 значительно меньше ввиду того, что около половины их объема занимает крупнозернистый заполнитель, содержащий существенно меньше «технологических» (вносимых при получении суспензии) примесей. Как и в случае, рассмотренном на рис. 2, показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов на основе исходной ВКВС существенно выше, чем у образцов с зернистым заполнителем.

Смешанная суспензия состава 3 (см. табл. 1) состоит из 45 % исходной высокоплотной ВКВС (состава 1) и 55 % слива (состава 2). Поэтому и данные по анализируемым характеристикам образцов на ее основе получаются усредненными по сравнению с данными на рис. 1, 2 и 4. Это же относится и к свойствам образцов с содержанием 45 % зернистого заполнителя. На рис. 5 показана зависимость $\sigma_{изг}$ образцов рассматриваемой пары от их пористости, уровень которой зависит от соответствующей температуры обжига — максимальные значения $P_{отк}$ получаются при 1100 $^{\circ}\text{C}$, а минимальные — при 1250 $^{\circ}\text{C}$. Из рис. 5 следует, что максимальные значения $\sigma_{изг}$ для кривых 1 и 2 соответствуют $P_{отк}$ 12,5 и 7,5 % соответственно. Снижение $P_{отк}$ образцов до 6,5 % достигается при режимах обжига, сопровождающихся заметной кристобалитизацией материала, а соответственно, и снижением $\sigma_{изг}$ примерно на 30 %. Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 5 следует, что при $P_{отк} = 11\%$ значения $\sigma_{изг}$ материалов различаются в 2,5 раза, а при $P_{отк} = 7,5\%$ практически совпадают. Эта особенность обусловлена существенными различиями исходных значений пористости образцов. Общей их особенностью является тот факт, что максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при доле спеченных пор $\Delta P_k = 0,3$. С учетом различной исходной пористости образцов этому значению относительной степени спекания ($\Delta P_k = 0,3$) соответствует снижение пористости на 5,1 и 3,3 % (кривые 1 и 2 соответственно).

Как следует из рис. 6, максимальные показатели механической прочности среди изученных формовочных систем были достигнуты на высокоплотной ВКВС повышенной дисперсности, охарактеризованной в табл. 1 (состав 4). В отличие от рассмотренных на рис. 1, 2 и 4 режимов в данном случае продолжительность изотермической выдержки образцов в интервале 1100–1300 $^{\circ}\text{C}$ составляла 30 мин. Однако вследствие повышенного содержания высокодисперсных частиц (27 % < 2 мкм) у этих образцов (см. рис. 6, кривая 1) в отличие от образцов на основе аналогичной по плотности ВКВС (см. рис. 1) при всех температурах обжига несмотря на двукратное уменьшение

выдержки отмечаются повышенные значения Y_L . Весьма заметной она становится уже после обжига при 1100 °С, достигая максимума (2,1 %) после 1300 °С. Пропорционально росту Y_L уменьшается $P_{отк}$ образцов (кривая 2), $\sigma_{изг}$ (кривая 3) достигает максимального значения (48 МПа) после обжига при 1270 °С при $P_{отк}$ 7,5 %. При повышении температуры обжига до 1300 °С $P_{отк}$ уменьшается до 6,6 %, однако $\sigma_{изг}$ при этом также заметно снижается, что свидетельствует о начальной стадии кристобалитизации материала.

О спекании и кристобалитизации керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла повышенной чистоты

Все рассмотренные исследования по спеканию образцов были проведены с использованием ВКВС плавленного кварца, полученных по заводской технологии, принятой в производстве кварцевых огнеупоров в ОАО «Динур» [4, 7]. Как было отмечено в вводной статье, по сравнению с технологией технической керамики [5] технология производства кварцевых огнеупоров связана с наработкой определенного дополнительного (по сравнению с исходным материалом) содержания примесей, определяющих пониженную устойчивость материала к кристаллизации. В отличие от этих исследований в работе [3] по аналогии с закономерностями получения кварцевой керамики на основе прозрачного кварцевого стекла была изучена возможность получения плотноспеченной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла. При этом для получения исходных суспензий применяли обычную для технической кварцевой керамики «высокочистую» технологию, исключающую возможность технологического загрязнения материала. Благодаря этому содержание SiO_2 в отливках (99,5–99,6 %) было такое же, как у исходного плавленного кварца. В качестве исходного материала использовали кварцевый брус, применяемый обычно для футеровки ванн печей. По данным рентгеноструктурного анализа, его периферийные участки содержали недоплавленный кристаллический SiO_2 в виде корки. При этом содержание кристобалита в корке бруса составляло около 20, а кварца около 5 %. Материал подвергали дроблению и непосредственному мокрому помолу для получения суспензий плотностью 1,89 г/см³ с содержанием частиц размерами более 50 мкм 12 %.

Образцы двух типов формовали шликерным литьем из стабилизированных суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом предварительно дробленного кварцевого бруса. В первом случае его дробили без удаления

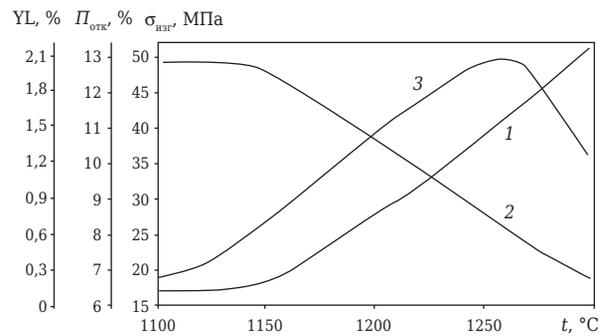


Рис. 6. Влияние t (выдержка 30 мин) на Y_L (1), $P_{отк}$ (2) и $\sigma_{изг}$ (3) образцов на основе ВКВС повышенной дисперсности состава 4 (см. табл. 1)

корки, вследствие чего содержание кристаллического SiO_2 в материале составляло около 2 %, во втором — с удалением корки. Полученные отливки двух типов, характеризовавшиеся сопоставимой исходной пористостью (12,5–13,0 %), подвергались изотермическому спеканию (выдержка 1 ч) в интервале 1100–1350 °С. Из рис. 7 следует существенная разница в поведении образцов при спекании. Если полное спекание образцов без SiO_2 осуществляется при сравнительно низких температурах, то в образцах с SiO_2 даже при температуре обжига 1350 °С $P_{отк}$ составляет 7 %. Это обусловлено тем, что образовавшийся в больших количествах кристобалит тормозит процесс спекания и разрыхляет материал при переходе α - в β -кристобалит. Этим же объясняется и снижение прочности материала. Наличие максимума $\sigma_{изг}$ образцов с SiO_2 (см. рис. 7, кривая 1) объясняется идущими одновременно процессами уплотнения и кристаллизации, первый из которых вызывает рост прочности, а второй — ее уменьшение. При спекании образцов без SiO_2 (см. рис. 7, кривая 2) заметное образование кристобалита начинается при 1300 °С, а максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при 1250 °С и в дальнейшем не изменяются, несмотря на уплотнение образцов.

Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 7, а следует, что у двух видов образцов при аналогичных температурах обжига отмечается существенная разница показателей $P_{отк}$. И если при температурах обжига до 1200 °С она незначительна (до 2 %), то при повышении температуры до 1300–1350 °С $P_{отк}$ увеличивается до 7 %. Это обусловлено резким увеличением содержания кристобалита в материале в отмеченном интервале температур обжига. Материал, содержащий кристобалит, спекается при значительно более высоких температурах. Рассмотренная закономерность может объяснить тот факт, что сталеразливочные огнеупоры

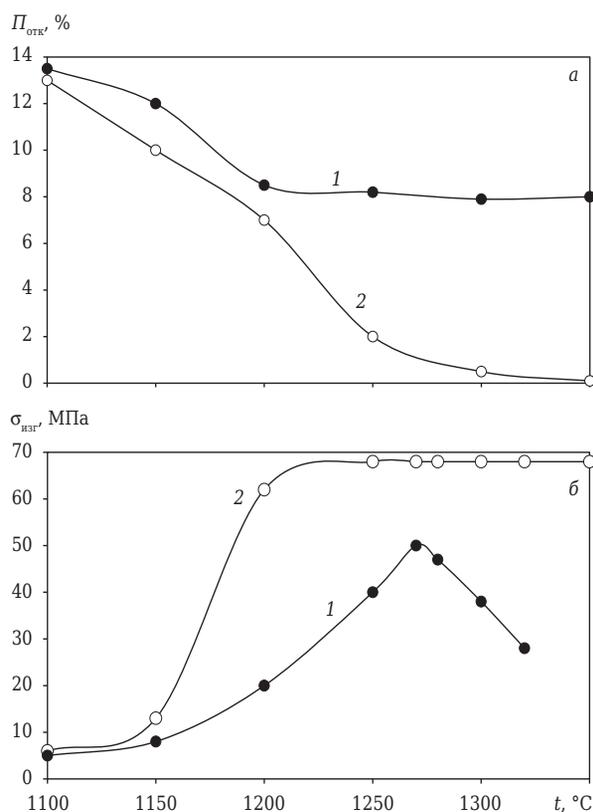


Рис. 7. Зависимости $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) от t кварцевой керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла, содержащего кристаллические включения SiO_2 (1) и без них (2)

даже при разливке стали (~1540 °С) не спекаются до высокоплотного состояния. Следует отметить также, что максимальное значение $\sigma_{изг}$ (см. рис. 7, б, кривая 1) достигается после обжига при температуре около 1250 °С. Кардинальное отличие поведения при спекании материалов, полученных из «чистого» (без содержания кристаллических включений) SiO_2 , следует из анализа кривых 2 рис. 7, б. В этом случае после обжига при 1300 °С достигается высокоплотное состояние материала, а значения $\sigma_{изг}$ увеличиваются до 68 МПа — так же, как в высокоплотной кварцевой керамике, получаемой с использованием прозрачного кварцевого стекла [1, 4, 7].

Рассмотренную выше существенную разницу в поведении при спекании двух материалов с различной предрасположенностью к кристобалитизации можно объяснить, исходя из реологического аспекта механизма спекания. Известно, что присутствие в кварцевом стекле даже незначительного содержания кристобалита приводит к существенному росту его вязкости [6]. Между тем, как это будет показано в настоящей статье, вязкость кварцевого стекла является основным фактором, определяющим кинетику спекания кварцевой керамики. Мак-

симальная разница при этом достигается после обжига при 1200 °С.

Рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что техническая кварцевая керамика при использовании «высокоочищенной» технологии может быть получена и на основе непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) с содержанием SiO_2 не менее 99,4 %. Применение менее «чистой» технологии, принятой в производстве кварцевых огнеупоров [4] и приводящей к росту содержания нежелательных примесей (0,5–1,0 %), приводит к заметному росту кристаллизационной способности материала [4, 5]. Однако с технико-экономической точки зрения эффективность такой технологии вполне оправдана [4, 5].

О некоторых аспектах теории спекания

Применительно к спеканию материалов, сформированных из аморфных (стеклообразных) порошков и не кристаллизующихся в процессе спекания, общепризнанным является механизм вязкого течения, который в середине 40-х годов прошлого века впервые был сформулирован известным советским физиком Я. И. Френкелем [11]. Согласно развитой им молекулярно-кинетической теории твердых и жидких тел, причиной спекания и его движущей силой является избыточная поверхностная энергия Гиббса. Основное же условие осуществления процесса состоит в способности твердых тел течь при высоких температурах подобно очень вязким жидкостям. Исходя из анализа дальнейшего развития теоретических исследований в области спекания, можно констатировать, что Френкелем впервые обоснован и осуществлен *реологический подход* к этому процессу. Такой подход в последующие годы получил значительное развитие [4, 11–14]. В соответствии с реологическим подходом основным направлением феноменологической теории спекания является описание процесса как объемной деформации пористого тела вследствие вязкого течения вещества под действием капиллярных сил.

В последние годы предприняты попытки связать физический и феноменологический подходы в описании спекания, оценивая параметры феноменологического уравнения на основе физико-химических свойств спекающегося вещества. В работе [13] при спекании прессовок из стекла, характеризуемого практически моносферным составом (8–12 мкм), был подтвержден механизм вязкого течения при спекании в изотермических условиях. Характерно, что в этом исследовании на стадиях сфероидизации и сжатия пор при расчете усадки и уплотнения тела для учета повышения вязкости системы из-за

наличия включений второй фазы — пор было использовано уравнение Пивинского [4]. Следует отметить, что последнее применяют обычно для описания концентрационной зависимости вязкости ВКВС [15, 16].

Между тем следует отметить, что рассматриваемая теория вязкого течения носит общий характер и оставляет в стороне ряд весьма важных с практической и технологической точек зрения обстоятельств. Прежде всего, спекаемый полуфабрикат, получаемый на основе ВКВС плавленного кварца, характеризуется исключительной полидисперсностью: размер частиц различается на 4–5 порядков — от нескольких нанометров (растворимый SiO₂) до 0,5–1,0 мм (зернистые фракции). Полуфабрикат, полученный из полидисперсных формовочных систем, характеризуется и широким спектром размеров пор. При этом диаметр последних колеблется в пределах 3–4 десятичных порядков [4].

Однако применительно к спеканию рассматриваемых материалов из этой теории следует фундаментальное положение — основополагающим кинетическим фактором процесса спекания является вязкость кварцевого стекла. Исходя из этого положения и основываясь на реологическом подходе к спеканию, в работе [4, с. 523] предпринята попытка дать количественную оценку влияния фактора вязкости кварцевого стекла на спекание кварцевой керамики. Многочисленными исследованиями установлено, что вязкость стеклообразного кремнезема сильно зависит от вида и чистоты исходных материалов, технологических особенностей получения и может изменяться в очень широких пределах [4, 6, 17, 18]. В соответствии с этим отмечается и существенная разница в кинетике и особенностях процесса спекания кварцевой керамики, полученной на основе различных разновидностей кварцевого стекла [4].

На рис. 8 показаны обобщающие данные температурной зависимости вязкости прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла, установленной различными исследованиями. Разница в показателях вязкости при равной температуре достигает десятичного порядка. Из рис. 8 следует, что повышение температуры на 100 °С сопровождается примерно 10-кратным снижением вязкости. Вязкость η стеклообразного SiO₂ в широком интервале (1200–2480 °С) описывается несложной зависимостью

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right),$$

где η_0 — постоянная; E_η — энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — температура.

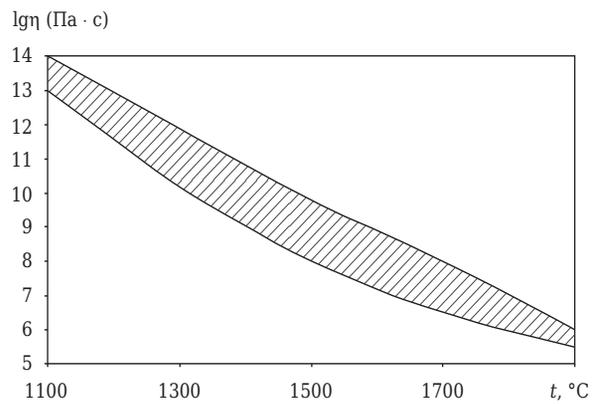


Рис. 8. Область значений вязкости η различных видов прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла в зависимости от температуры t

Из литературных данных, обобщенных в публикации [4], известно, что в зависимости от вида исходного стекла и технологии плавки значения E_η кварцевого стекла колеблются в пределах 560–650 кДж/моль. Как показано при изучении спекания высокоплотных отливок кварцевой керамики, показатель E_η составляет 602 кДж/моль [14], т. е. он находится в интервале, указанном выше для значений энергии активации вязкого течения кварцевого стекла.

С учетом предположения, что механизм спекания кварцевой керамики в наибольшей степени определяется вязким течением, в публикации [4, с. 525] сопоставлена кинетика ее спекания с уровнем температурной зависимости вязкости кварцевого стекла. Для сопоставительного анализа при этом использованы результаты как исследований [19], так и других, приведенных в публикации [4]. В этих исследованиях изучали кинетику спекания в газопламенной печи высокоплотных отливок кварцевой керамики с исходной пористостью 12,7%. Отливки предварительно нагревали в муфельной печи до 500 °С, а затем перенесли в газопламенную печь, разогретую на конечную (заданную) температуру. При этом спекание образцов осуществляли в интервале 1100–1560 °С с продолжительностью изотермической выдержки от 5 до 60 мин. В принятых режимах обжига исключался неизотермический участок спекания, который, как это было показано в предыдущих статьях [1, 2], вносит значительный вклад в уплотнение материала.

Из рис. 9 следует, что в изученном интервале температуры спекания в зависимости от уровня последней отмечается многократная разница в продолжительности процесса, требуемой для достижения нулевой пористости. Для сравнения анализируемого интервала температур спекания и вязкости кварцево-

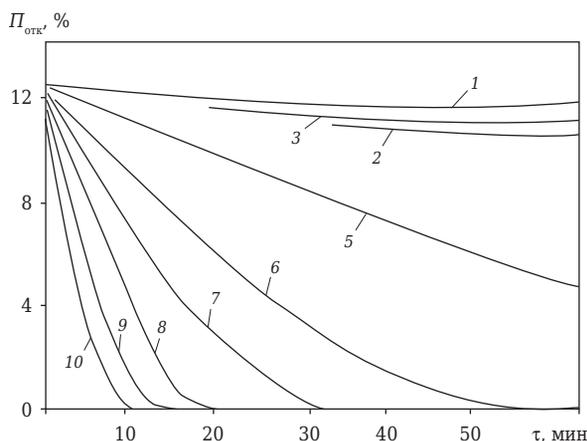


Рис. 9. Влияние продолжительности τ изотермического спекания на $P_{отк}$ при различных температурах, °C: 1 — 1100; 2 — 1150; 3 — 1200; 5 — 1300; 6 — 1350; 7 — 1400; 8 — 1450; 9 — 1500; 10 — 1560

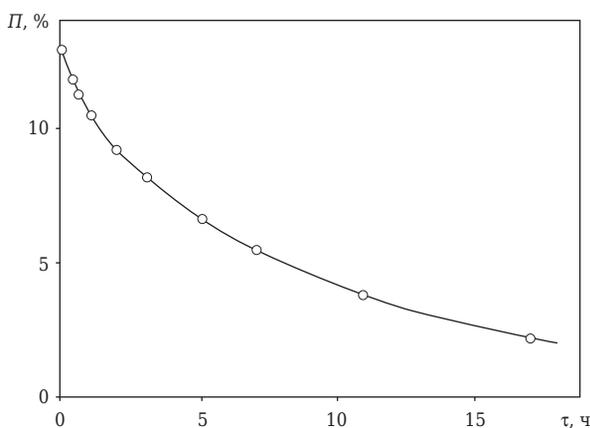


Рис. 10. Зависимость пористости P от продолжительности τ изотермического спекания при 1230 °C отливок на основе прозрачного кварцевого стекла

го стекла (см. рис. 8) за параметр τ примем продолжительность спекания, требуемую для достижения пористости керамики 6% (т. е. ~50% объема спеченных пор). Из данных по изотермическому спеканию аналогичных по дисперсности и пористости отливок (рис. 10) следует, что при температуре изотермического спекания 1230 °C значение пористости керамики 6% достигается при $\tau = 5$ ч.

Аналогичное значение пористости при температурах спекания 1300, 1350, 1400, 1450, 1500 и 1560 °C достигается через 50, 23, 15, 9, 4 и 3 мин соответственно. Таким образом,

Библиографический список

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

при повышении температуры изотермического спекания на 330 °C (с 1230 до 1560 °C) τ уменьшается с 300 до 3 мин, т. е. в 100 раз, при повышении температуры на 200 °C (с 1300 до 1500 °C) τ уменьшается в 10–12 раз (с 50 до 4–5 мин). Ориентировочные значения вязкости для различных видов кварцевого стекла в проанализированных интервалах температур по данным рис. 8 изменяются на 2 и 3 десятичных порядка соответственно.

Из изложенного очевиден вывод о том, что 10-кратное (в области 1300–1500 °C) и 100-кратное повышение скорости спекания (в области 1230–1560 °C) соответствует примерно 100-кратному и 1000-кратному понижению вязкости кварцевого стекла. Совершенно очевидно, что изменение характеристик спекаемого материала (пористость, дисперсность и др.) может в значительной степени определять фактор τ — продолжительность изотермического спекания для достижения заданной пористости. Однако ясно, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания материалов на основе плавленного кварца, является вязкость исходного материала в соответствующем интервале температур. В случае кристобалитизации спекаемого материала, сопровождающейся повышением его вязкости, возможно нарушение рассмотренной взаимосвязи.

Таким образом, изучено влияние температуры обжига на показатели усадки, пористости, плотности и прочности образцов на основе суспензий плавленного кварца, а также с зернистым наполнителем на их основе. Для образцов различных составов их оптимальные свойства достигаются после обжига в интервале 1220–1250 °C с выдержкой 1 ч. При повышении температуры обжига отмечается кристобалитизация материала, сопровождаемая снижением прочности и увеличением ТКЛР в области температур фазового перехода низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный. Установлено, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания материалов на основе плавленного кварца, является вязкость исходного материала в интервале температур спекания.

(Продолжение следует)

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

3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного 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 fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.
6. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.
7. **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.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
9. **Суздальцев, Е. И.** Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 5–18.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.
11. **Френкель, Я. И.** Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — Л. : Наука, 1975. — 592 с.
12. **Скороход, В. В.** Реологические основы теории спекания / В. В. Скороход. — Киев : Наукова думка, 1972. — 149 с.
13. **Мосин, Ю. М.** Пространственная модель для расчета продолжительности спекания по механизму вязкого течения / Ю. М. Мосин, С. А. Першинов // Стекло и керамика. — 2005. — № 5. — С. 19–24.
14. **Соломин, Н. В.** Исследования кинетики спекания стеклообразной двуокиси кремния / Н. В. Соломин, Г. М. Томилов // Неорганические материалы. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 117–119.
15. **Пивинский, Ю. Е.** О фазовых соотношениях, важнейших технологических свойствах и классификации керамических и других вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1982. — № 6. — С. 49–60.
- Pivinskii, Yu. E.** Phase relationships, important working properties, and classification of ceramic and other bonding systems / Yu. E. Pivinskii. // Refractories. — 1982. — Vol. 23, № 5. — P. 309–322.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Стабилизация, реологические свойства и принцип реотехнологического соответствия / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 6–13.
- Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binder suspensions, stabilization, rheological properties, and the principle of reotechnological correspondence / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1988. — Vol. 29, № 5. — P. 335–342.
17. **Прянишников, В. П.** Система кремнезема / В. П. Прянишников. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.
18. **Леко, В. К.** Свойства кварцевого стекла / В. К. Леко, О. В. Мазурин. — Л. : Наука, 1985. — 166 с.
19. **Горобец, Ф. Т.** Исследование спекания кварцевой керамики в газовой печи / Ф. Т. Горобец, Р. В. Браиловская // Огнеупоры. — 1972. — № 5. — С. 36–39. ■

Получено 30.01.15

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея

www.pacrim11.org