Д. т. н. Ю. Е. Пивинский (\boxtimes) , П. В. Дякин , А. Ю. Колобов

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

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

УДК 666.762.11.046.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем*

На образцах, полученных из ВКВС боксита, а также на дополнительно содержащих реактивный глинозем СТС-30, изучено влияние температуры обжига на показатели усадки или роста, пористости и предела прочности при изгибе. Для материалов всех составов характерны интервалы температур преимущественного спекания (900–1200 °C), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом (1200–1400 °C), спекания или усадки замуллитизированного материала (1400–1600 °C).

Ключевые слова: *ВКВС,* боксит, реактивный глинозем, кварцевое стекло, спекание, муллитизация, неизотермический нагрев, усадка, рост, предел прочности при изгибе.

рименительно к технологии высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов различного назначения материал их матричной системы может характеризоваться различным содержанием Al₂O₃. Поэтому перспективными могут оказаться не только хорошо изученные ВКВС боксита с добавкой высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [1-4], но и ВКВС, полученные на основе высокочистых видов реактивного глинозема [4], а также бинарные системы, полученные на основе этих ВКВС [5-7]. При этом следует отметить, что один из возможных резервов развития технологии высокоглиноземистых ВКВС и керамобетонов состоит в следующем. До последнего времени в технологии керамобетонов преимущественно использовали рядовые сырьевые материалы, характеризующиеся значительным содержанием примесей. Это ведет к неизбежному ухудшению ряда их характеристик (например, к понижению высокотемпературной прочности). Поэтому при-

 \bowtie

Ю. Е. Пивинский E-mail: pivinskiy@mail.ru менение для производства керамобетонов высокочистых и синтетических сырьевых материалов, которые являются обычными для производства огнеупорных бетонов, позволит повысить уровень показателей свойств керамобетонов до значений, превышающих показатели самых совершенных низкоцементных бетонов [1, с. 650].

В частности, о перспективности создания муллитокорундовых керамобетонов свидетельствуют результаты наших предварительных исследований, проведенных с использованием достаточно чистого муллита, который в опытном порядке был синтезирован на Первоуральском динасовом заводе. На основе чистого муллита были получены ВКВС с объемной концентрацией $C_V = 0.75$. Процессы вибропрессования и вибролитья керамобетонов с корундовым заполнителем осуществляли при влажности 3,2 и 4,5 % [8].

В настоящей работе изучено влияние температур нагрева и изотермического обжига на свойства образцов, как полученных на основе обожженного китайского боксита с содержанием 11 % ВДКС, так и содержащих дополнительно 10 и 30 % высокочистого (99,9 %) реактивного глинозема марки СТС-30 (производство фирмы Almatis).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБРАЗЦОВ

В отличие от предшествующих работ этой серии публикаций [9–16], где в качестве исходно-

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

^{*} Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–7 — в № 2, 4, 6 и 10 за 2016 г.

го использовали китайский бокситовый шамот, обожженный во вращающейся печи (марка RotaHD), в настоящей работе ВКВС были получены на основе аналогичного шамота МІD, обожженного в шахтных печах. Как показано в статье [9], между этими разновидностями боксита существует разница в плотности (пористости) и химическом составе. По сравнению с бокситом марки RotaHD шамот марки МІD характеризуется несколько меньшим содержанием Al₂O₃ и большим SiO₂ [9].

Исходный для получения ВКВС шамот марки МІD содержал 88 % ${\rm Al_2O_3}$ и 6 % ${\rm SiO_2}$. Мокрое измельчение суспензий смешанного состава (89 % боксита + 11 % ВДКС) осуществлялось в промышленной шаровой мельнице в щелочной области рН. Полученную ВКВС стабилизировали посредством гравитационного механического перемешивания [12], а перед отливкой образцов дополнительно разжижали введением 0,05 % FL30. Исходная ВКВС характеризовалась плотностью 2,73 г/см³, $C_V = 0,70$, влажностью 11,5 % и условной вязкостью 7 °E.

Реологические свойства исходной ВКВС и ее же после дополнительного разжижения представлены на рис. 1.

Кривые 1 и 2 рис. 1 показывают тиксотропнодилатантный характер течения, характеризуемый примерно трехкратным падением эф-

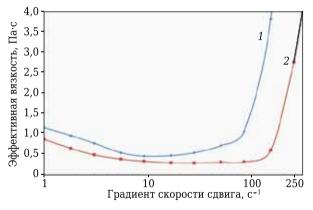


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига исходной ВКВС на основе боксита марки MID (1) и после ее дополнительного разжижения (2)

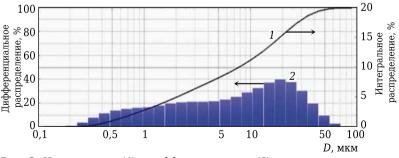


Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение по размерам частиц ВКВС на основе боксита марки MID

фективной вязкости при повышении скорости сдвига до 9 (кривая 1) и 30 с⁻¹ (кривая 2) соответственно. При дальнейшем увеличении скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ отмечается существенный рост вязкости, обусловленный дилатансией [1, 17]. Для ВКВС после введения добавки FL30 характерно не только заметное понижение вязкости в области средних значений скорости сдвига $(10-50 \text{ c}^{-1})$, но и более резкое — в области ее высоких значений. Так, при $\dot{\epsilon} = 145 \, \, \mathrm{c}^{-1} \,$ вязкость для кривой 2 в 6,5 раза ниже, чем для кривой 1. Из приведенных данных следует, что дополнительное разжижение не только расширяет интервал минимальных значений вязкости, но и резко уменьшает дилатансию ВКВС. Благодаря высокой исходной концентрации ВКВС, сочетающейся с низкой ее вязкостью, кажущаяся пористость отливок, полученных шликерным литьем, находилась в пределах 15-16 %.

Дисперсность и зерновое распределение частиц твердой фазы рассмотренной ВКВС боксита, содержащей 11 % ВДКС, показаны на рис. 2.

Данные об интегральном и дифференциальном распределениях частиц получены с использованием лазерного анализатора «ShimadzuSALD-2300». Очевиден полидисперсный состав частиц твердой фазы — от коллоидных (6 % менее 0,5 мкм) до зернистых (2 % крупнее 50 мкм) при значении медианного диаметра частиц $d_m = 7,6$ мкм. Содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 15, 41 и 56 % соответственно. Коэффициент полидисперсности $K_{\rm m}$, характеризующийся соотношением $K_{\rm 80}/K_{\rm 20}$ [1, 2], равен 17, что оптимально для получения полуфабриката с высокой плотностью упаковки частиц.

Дополнительный компонент ВКВС смешанного состава — глинозем марки СТС-30 характеризуется [2, 5, 7] значительно более высокой степенью дисперсности по сравнению с представленной на рис. 2 для ВКВС боксита. Так, содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм в порошке глинозема СТС-30 составляет 30, 75 и 95 % соответственно, значение $d_m = 1,6$ мкм, т. е. почти в 5 раз меньше, чем в базовой ВКВС (см. рис. 2). Высокая степень дисперсности глинозема этого вида в существенной степени определяет

реотехнологические свойства суспензий на его основе. В работах [5, 18] было изучено влияние диспергирующих (дефлокулирующих) глиноземов, производимых фирмой «Almatis», на реологические свойства суспензий на основе глинозема СТС-30. Исходные суспензии (без введения добавок) влажностью 20,5–32,0 % имеют тиксотропный характер течения, а после введения оптимального количества дисперган-

та ADS 3 при пониженной влажности проявляется тиксотропно-дилатантный характер течения. Если при повышении є от 3 до 50 с⁻¹ наблюдается уменьшение п (примерно в 4 раза), как в обычных тиксотропных системах, то в дальнейшем отмечается ее заметный рост. При повышении влажности тиксотропный характер течения выражен менее заметно, чем в исходной суспензии сопоставимой влажности. Показатели п дефлокулированной суспензии при низких значениях є при этом в 8-10 раз ниже, чем характерные для исходной. Введение дисперганта позволяет повысить C_V от 0.50 до 0.65. Следует отметить. что для этих суспензий с высокодисперсным зерновым составом твердой фазы значение C_V = = 0,65 является высоким и сопоставимым с показателем для ВКВС.

Порошок глинозема СТС-30 в состав базовой ВКВС боксита* в количестве 10 и 30 % от общей массы по твердому вводили в увлажненном состоянии с последующим смешиванием, затем отливали образцы. При содержании глинозема 10 и 30 % показатели C_V смешанной ВКВС понижались до 0,68 и 0,65 по сравнению с исходным $C_V = 0,70$. Если для ВКВС с 10 % глинозема ха-

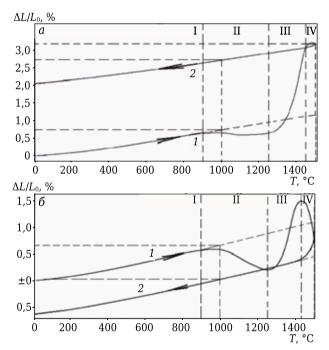


Рис. 3. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_{\circ}$ образцов на основе ВКВС боксита марки МІD от температуры нагрева (a) и образцов, содержащих 30 % глинозема СТС-30 (δ), в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2) (указано стрелками). Области температур: І — линейного расширения; ІІ — преобладающей усадки; ІІІ — преобладающего роста; ІV — спекания и усадки замуллитизированного материала

рактер течения был близок к представленному на рис. 1, то для ВКВС с 30 % преобладал тиксотропный характер течения. Вследствие этого показатели пористости составили 17,5 и 21 % для отливок с 10 и 30 % глинозема соответственно.

Если содержание Al₂O₃ и SiO₂ в исходной ВКВС боксита составляет 78,3 и 16,3 %, то в ВКВС с добавкой 10 и 30 % глинозема содержание Al₂O₃ повышается до 80,5 и 84,7, а SiO₂ понижается до 14,6 и 11,4 % соответственно. В соответствии с этим содержанием муллитообразующих оксидов Al₂O₃ и SiO₂ показатель кремнеземистого модуля (Al₂O₃/SiO₂) для исходной ВКВС боксита равен 4,8, а для ВКВС с 10 и 30 % дополнительного Al₂O₃ — 5,5 и 7,43 соответственно. Молярное соотношение Al₂O₃/SiO₂ для муллита 2,55 [9], поэтому из приведенных данных очевиден вывод о том, что в случае конечной муллитизации материалов его доля в них будет заметно различаться и ориентировочно составит 53, 46 и 34 %.

Следовательно, в конечном замуллитизированном материале на основе ВКВС боксита преобладающей фазой будет муллит, а при 30 %-ном содержании СТС-30 — корунд.

Введение высокодисперсного глинозема СТС-30 в ВКВС сопровождается существенным увеличением в их составе высокодисперсных частиц, что должно способствовать ускорению процесса спекания, а возможно, и муллитообразования. Из ориентировочного расчета следует, что в отливках с 30 % глинозема СТС-30 содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 19,5, 51 и 68 %, что на 20–25 % больше, чем в исходных отливках на основе ВКВС боксита.

СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ИХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

В предшествующих статьях [14, 15] настоящей серии публикаций было показано, что эффективным методом изучения процессов спекания и вторичного муллитообразования является определение линейных изменений образцов в процессе их неизотермического нагрева при помощи высокотемпературного дилатометра системы «NetzschDil 402» (Германия). При этом во всем интервале температур (до 1500 °C) скорость нагрева принимается постоянной и составляет 5 °С/мин, или 300 °С/ч.

На рис. З представлена зависимость относительного изменения линейных размеров образцов на основе ВКВС боксита марки МІD в процессе их нагрева до 1500 °C (кривые 1) и последующего охлаждения (кривые 2) и образцов, содержащих 30 % глинозема СТС-30.

Из рис. З следует, что относительно характера изменений линейных размеров образца в процессе нагрева до 1500 °C можно выделить четыре области температур. В первой из них

^{*} В дальнейшем отливки и материалы без добавки глинозема будут обозначаться как состоящие из ВКВС боксита, хотя все они содержат 11 % ВДКС.

(I) до 900 °C отмечается линейное увеличение размеров, определяемое показателем теплового расширения материала. Во втором интервале температур (II) от 900 до 1300 °C протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой образца. Третий интервал температур (III) соответствует значительному росту образца, определяемому процессом муллитизации материала. Эффект увеличения размеров образца в процессе муллитизации преимущественно обусловлен уменьшением истинной плотности материала. На заключительном этапе повышения температуры в интервале от 1450 (a) или 1430 (б) до 1500 °C отмечается процесс спекания замуллитизированного материала.

С учетом практически прямолинейной зависимости коэффициента термического расвысокоглиноземистых материалов от температуры количественно оценивать как усадку, так и рост образцов в процессе нагрева предложено [14, 15] при помощи экстраполированной прямой теплового расширения материала после 900 °C. Разница между экстраполированной прямой и кривой 1 показывает, что при неизотермическом нагреве образца (см. рис. 3, a) до 1000, 1100 и 1200 °C усадка в процессе спекания, протекающего в этом интервале температур, составляет 0,075, 0,2 и 0,3 % соответственно. При нагреве до 1300 °С начинает проявляться процесс муллитизации, что обусловливает некоторое уменьшение усадки (до 0,2 %). При повышении температуры до 1350 °C рост образца по сравнению с максимальной усадкой (при 1200 °C) составляет 0,3 %. Аналогичные показатели роста при достижении температуры 1400 и 1450 °C увеличиваются до 1,20 и 2.5 % соответственно. Однако по отношению к размеру исходного образца показатель роста заметно ниже. Это следует из обратного хода зависимости его линейных размеров в процессе охлаждения (кривая 2), что обусловлено компенсацией предшествующей усадки.

Из рис. 3, б следует, что для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, данные по усадке и росту (кривая 1) существенно отличаются от аналогичных значений, представленных на рис. 3, а. Так, показатели усадки при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300 °C составляют 0,10, 0,30, 0,55 и 0,59 % соответственно. Максимальное значение усадки при этом достигается после нагрева до 1250 °C и составляет 0,64 %, что в 2 раза превышает аналогичный показатель рис. 3, а.

В интервале температур от 1250 до 1430 °C отмечается рост образца, обусловленный его муллитизацией. По отношению к точке максимальной усадки (при 1250 °C) рост при 1430 °C составляет 1,3 %. Однако с учетом того, что при этом компенсируется предшествующая значительная усадка по отношению к экстраполированной прямой теплового расширения, рост

уменьшается до 0,5 %. Отмеченные показатели роста существенно ниже, чем представленные на рис. 3, а. Значительная разница отмечается также в показателях температур интервала IV, соответствующего спеканию замуллитизированного материала. При этом значительная усадка (около 0,6 %) отмечается не только при повышении температуры нагрева с 1430 до 1500 °C, но и при понижении в процессе охлаждения в интервале 1500–1400 °C (0,3 %). Вследствие этого измеряемая усадка образца в процессе неизотермического нагрева до 1500 °C и последующего охлаждения составляет 0,62 %, что следует из разницы, соответствующей кривым 1 и 2 в области температур ниже 800 °C.

Следует отметить, что в процессе неизотермического нагрева до 1500 °C достигается практически полное образование вторичного муллита [8, 13–15].

Из данных, представленных на рис. 3, *а*, следует, что с учетом скорости нагрева 5 °С/мин (или 300 °С/ч) продолжительность пребывания образца в интервале II, соответствующем первичному спеканию (или усадке) составляет 1 ч, а в интервале III (муллитизации) — 30–35 мин. Косвенным доказательством того, что за этот период (30 мин) в интервале температур III (см. рис. 3, *а*) достигается практически полная муллитизация материала, являются данные о влиянии повторного изотермического нагрева того же, что и на рис. 3, *а*, образца до 1500 °С на показатели изменения линейных размеров (рис. 4).

Из последнего следует, что в процессе нагрева до 1400 °C отмечается практически прямолинейная зависимость теплового расширения образца без каких-либо признаков усадки или роста, соответствующего возможной дополнительной муллитизации. При достижении 1400 °C происходит дополнительное (по сравнению с представленным на рис. 3) спекание, сопровождаемое заметной усадкой. Усадка отмечается как при повышении температуры с 1400 до 1500 °C, так и в процес-

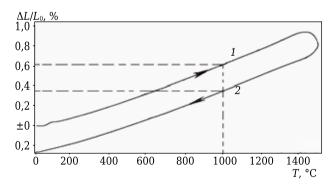


Рис. 4. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_{\circ}$ образца на основе ВКВС боксита марки МІD от температуры повторного нагрева в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2)

се охлаждения в том же температурном интервале. Дополнительная усадка при повторном неизотермическом нагреве, как это следует из сопоставления прямых 1 (нагрев) и 2 (охлаждение) рис. 4, составляет 0,24 %.

Из сопоставления прямой 2 рис. 3, а, а также прямых 1 и 2 рис. 4 следует, что показатель относительного теплового расширения образца в интервале температур от 20 до 1000 °С около 0,65 %. Исходя из предыдущих исследований [14, 15] и приведенных на рис. 3, 4 данных можно предположить, что исследуемый материал как после первичного, так и после вторичного нагрева характеризуется содержанием муллита 50–55 %.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Опытные образцы в виде отливок размерами $10 \times 10 \times 80$ мм после их сушки подвергали обжигу в интервале 900-1600 °C с изотермической выдержкой 1 ч. После обжига образцов определяли их линейную усадку или рост, открытую пористость и плотность, а также предел прочности при изгибе.

На рис. 5 показана зависимость относительного изменения размеров образцов (усадки YL или роста P) образцов на основе ВКВС боксита (1) и содержащих 10 (2) и 30 % (3) реактивного глинозема СТС-30 от температуры обжига 900-1600 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

После термообработки при 900 °C зафиксирована незначительная усадка (от 0,04 % для кривой 1 до 0,11 % для кривой 3 рис. 5). Усадка существенно возрастает после обжига при 1000 °C (0,33–0,45 %). В интервале температур обжига 1100–1200 °C для образцов всех составов

значения YL находятся в относительно узком интервале значений (0,4–0,6 %). Обусловлено это тем, что при 1150–1200 °C, как это отмечено в предшествующих исследованиях [11–15], параллельно со спеканием начинается процесс муллитизации, который в определенной степени тормозит усадку.

Заметный рост образцов всех составов отмечается после их обжига при 1250 °C. Показатель находится в узком интервале (0,30–0,34). Таким образом, в интервале температур 1200–1250 °C за счет роста, обусловленного протеканием муллитизации, общий рост образцов различного состава (с учетом компенсации предшествующей усадки) колеблется от 0,7 до 0,9 %.

Заметная разница в показателях роста образцов отмечается после их обжига при 1300 °С. Если для образца исходного состава (кривая 1) рост составляет 1,1 %, то для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, — только 0,46 %. Значительно большая разница между показателями роста образцов, соответствующих кривым 1 и 2 рис. 5, после их обжига при 1400 °С (2,34 и 1,5 % соответственно). Для образца с содержанием 30 % глинозема (см. рис. 5, кривая 3) при этой температуре обжига отмечается заметная (0,17 %) усадка.

В результате обжига образцов всех составов при 1500 °С происходит заметное спекание уже замуллитизированного материала, в связи с чем показатели роста, соответствующие кривым 1 и 2, понижаются до 1,58 и 0,22 %, а в соответствии с кривой 3 значение усадки достигает 1,89 %. При максимальной температуре обжига 1600 °С характерно значительное спекание образцов всех составов, вследствие чего усадка образцов, соответствующих кривым 2 и 3 рис. 5, достигает 1,38 и 3,36 %, а у образца исходного состава (кривая 1) показатель роста уменьшается до 0,4 %.

Как следует из рис. 6, характер зависимости $\Pi_{\text{отк}}$ образцов от температуры обжига в значительной мере находится в соответствии с аналогичными показателями усадки или роста образцов соответствующего состава. Исходные образцы (обжиг при 900 °C) характеризуются различными показателями исходной пористости — от 15,9 % (кривая 1) до 21 % (кривая 3). Разница в показателях $\Pi_{\text{отк}}$ практически сохраняется при повышении температуры обжига до 1200 °C. При этом по сравнению с исходной $\Pi_{\text{отк}}$ при 900 °C показатели ее уменьшаются примерно на 1,5 %, что находится в соответствии со значениями линейной усадки (см. рис. 5).

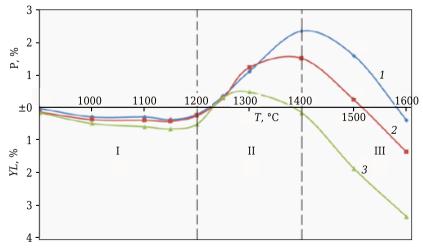


Рис. 5. Влияние температуры обжига на показатели линейных изменений (усадки и роста) образцов на основе боксита марки МІО (1), а также образцов с содержанием 10 (2) и 30 % (3) реактивного глинозема СТС-30; І, ІІ, ІІІ — интервалы температур преимущественного спекания, преобладающей муллитизации (или роста); спекания (или усадки) замуллитизированного материала

Заметный рост $\Pi_{\text{отк}}$ отмечается после обжига образцов при 1250 °C, при повышении температуры обжига до 1300 °C он существенно увеличивается. Максимальные показатели роста $\Pi_{\text{отк}}$ для образцов, соответствующих кривым 1 и 2, достигаются после обжига при 1400 °C, а для соответствующих кривой 3 — при 1300 °C. Характерно, что максимальный рост $\Pi_{\text{отк}}$ при указанных температурах обжига отмечен для кривой 1 (4,9 %), а для кривых 2 и 3 он весьма близок (2,1–2,2 %). Это может свидетельствовать о различном содержании образующегося в этих материалах муллита.

Для образцов всех составов существенное спекание отмечается при повышении температуры обжига до 1500 и 1600 °C. Характерно, что в конечном итоге образцы, содержащие 10 и 30 % глинозема, спекаются до значений $\Pi_{\text{отк}}$, равных 2,2 и 1,6 %, тогда как для исходного образца (без добавки глинозема) $\Pi_{\text{отк}}$ после обжига при 1600 °C понижается только до 7,6 %. Отмеченные данные находятся в соответствии с значениями усадки (см. рис. 5).

Как следует из рис. 6, б, кажущаяся плотность образцов после минимальной температуры их термообработки (900 °C) характеризуется достаточно близкими значениями в пределах от 2,86 (кривая 3) до 2,89 г/см³ (кривые 1, 2). В отличие от существенно большей разницы показателей $\Pi_{\text{отк}}$ (см. рис. 4, a) в данном случае эффект уменьшения ркаж объясним существенно большим значением истинной плотности усредненной твердой фазы образцов, содержащих добавки глинозема СТС-30, плотность которого около 3,98 г/см³. Максимальные значения $\rho_{\text{каж}}$ образцов всех составов соответствуют температуре обжига 1100 и 1150 °C. Некоторое снижение окаж, свидетельствующее о начальной стадии муллитизации, отмечается уже при повышении температуры обжига до 1200 °C.

Резкое падение показателей $\rho_{\text{каж}}$ образцов, соответствующих кривым 1 и 2, наблюдается в интервале температур обжига 1250-1400 °C. Если для них минимальные значения $\rho_{\text{каж}}$ соответствуют температуре обжига 1400 °C, то для образцов с содержанием 30 % глинозема (кривая 3) она понижается до 1300 °C. Минимальные значения $\rho_{\text{каж}}$, свидетельствующие об окончательной или преимущественной стадии муллитизации, отмечаются для образцов исходного (без введения глинозема) состава (2,68 г/см³). Для образцов, содержащих 10 и 30 % СТС-30, эти значения существенно выше и составляют 2,75 и 2,73 г/см³ соответственно. Если для образцов, соответствующих кривой 3, резкий рост $\rho_{\text{каж}}$ свидетельствует о спекании замуллитизированного материала, отмеченном при 1400 °C, то для образцов, соответствующих кривым 1 и 2, — при 1500 °C. Максимальные показатели $\rho_{\text{каж}}$ образцов всех составов дости-

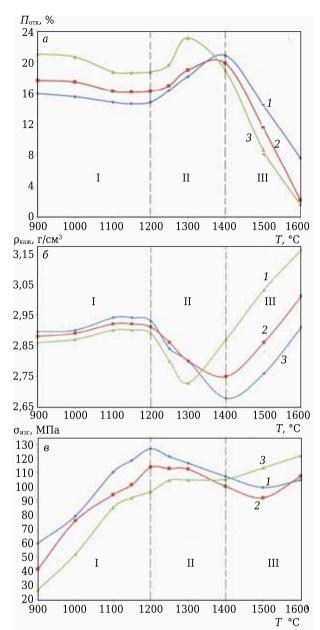


Рис. 6. Влияние температуры обжига T на открытую пористость $\Pi_{\text{отк}}$ (a), кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (b) и предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (a) образцов на основе ВКВС бокситового шамота марки МІD (a), а также образцов с дополнительным содержанием 10 (a) и 30 % (a) глинозема СТС-30; I–III — интервалы температур

гаются после их обжига при 1600 °С. При этом между ними отмечается существенно большая разница, чем по показателям $\Pi_{\text{отк}}$ (см. рис. 6, a). Так, если для образцов исходного состава (кривая 1) $\rho_{\text{каж}}$ составляет 2,91 г/см³, то для образцов с 10 и 30 % глинозема $\rho_{\text{каж}}$ увеличивается до 3,01 и 3,16 г/см³ соответственно, что обусловлено их различными пористостью, и истинной плотностью.

Данные, характеризующие зависимость предела прочности при изгибе $\sigma_{\rm изг}$ от температуры обжига образцов из ВКВС на основе бокситового шамота марки MID с содержанием 11 %

ВДКС (см. рис. 6, кривая 1), а также с дополнительным содержанием 10 и 30 % глинозема марки СТС-30 (см. рис. 6, кривые 2, 3), представлены на рис 6, в. Максимальная разница (в 2,2 раза) между показателями $\sigma_{\text{изг}}$ образцов, соответствующих кривым 1 и 3 рис. 6, отмечается после термообработки при 900 °C, что преимущественно определяется различной исходной пористостью этих материалов. После обжига при 1100 °C эта разница уменьшается до 30 %. Максимальные значения показателей $\sigma_{\text{маг}}$ для материалов, соответствующих кривым 1-3рис. 6. достигаются при температуре обжига 1200, 1200-1300 и 1200-1400 °C соответственно. Заметное падение $\sigma_{\text{\tiny MST}}$ (см. рис. 6, кривая 1), обусловленное образованием вторичного муллита, отмечается уже после обжига при 1300 °C, а для образцов, соответствующих кривым 2 и 3 рис. 6, температура аналогичного падения $\sigma_{\text{изг}}$ повышается до 1400 °C. Для материала с максимальным содержанием Al₂O₃ (см. рис. 6, кривая 3) отмеченное для образцов, соответствующих кривым 1 и 2 рис. 6, падение прочности отсутствует. Как следует из данных рис. 5, при температуре обжига 1500 °C наблюдается значительная усадка материалов всех составов, свидетельствующая о спекании предварительно замуллитизированного материала. Однако несмотря на это показатели $\sigma_{\text{изг}}$ материалов, соответствующих кривым 1 и 2 рис. 6, понижаются. И только при повышении температуры обжига до 1600 °C, сопровождаемом понижением $\Pi_{\text{отк}}$ до 7,5 % (см. рис. 6, кривая 1) и 2 % (см. рис. 6, кривая 2), отмечается некоторый рост $\sigma_{\text{маг}}$. Однако и эти значения уступают показателям после обжига при более низких (1200–1350 °C) температурах.

Следует отметить, что разница в уровне показателей $\sigma_{\text{изг}}$ для материалов всех составов после их обжига в области 1100-1250 °C определяется преимущественно их пористостью, что следует из данных, представленных на рис. 7.

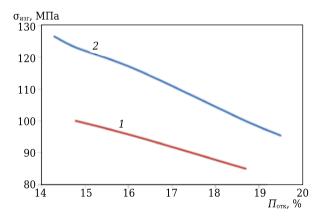


Рис. 7. Влияние открытой пористости $\Pi_{\text{отк}}$ образцов различного состава (см. рис. 6) на показатели $\sigma_{\text{изг}}$ после изотермического обжига при 1100 (1) и 1200 °C (2)

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМАХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур, как показано в статьях [14, 15], представляются целесообразными сопоставление и анализ уровней линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах в случае неизотермического нагрева (см. рис. 3) и изотермической выдержки при обжиге образцов (см. рис. 5, 6). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры в дилатометре, а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одной и той же (5 °С/мин, или 300 °С/ч).

В связи с этим вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или роста, как и образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей температуры. В соответствии с изложенным сопоставительный анализ показателей усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен применительно к поведению образцов двух составов.

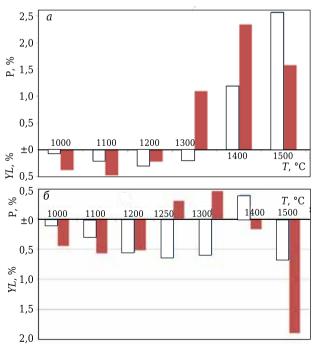


Рис. 8. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) для образцов на основе ВКВС бокситового шамота МІD (а), а также образцов с дополнительным содержанием 30 % глинозема СТС-30 (б)

На рис. 8 представлены сопоставительные данные по показателям усадки YL и роста Р образцов на основе ВКВС боксита марки MID (рис. 8, a) в режиме неизотермического нагрева до заданной температуры согласно дилатометрическим данным (см. рис. 3), а также образцов с содержанием 30 % СТС-30 (рис. 8, б) и зависимости тех же показателей от температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч.

Из данных, представленных на рис. 8, *а*, следует, что при температурах неизотермического нагрева до 1000 и 1100 °C показатели усадки существенно ниже, чем при тех же температурах изотермического обжига. При указанных температурах усадка на стадии нагрева 20 и 41 % от показателей на стадии обжига.

По мере повышения температуры эта взаимосвязь меняется. При 1200 °C на стадии нагрева усадка на 35 % превышает аналогичный показатель для образца изотермического обжига. Данное различие объясняется тем, что при этой температуре существенным становится процесс муллитизации. Поэтому за счет эффекта роста уменьшается усадка обожженного материала по сравнению с образцом на стадии его неизотермического нагрева. При неизотермическом нагреве этот процесс в образце отсутствует изза незначительной продолжительности его пребывания в области «активных» с точки зрения возможного муллитообразования температур (1150-1200 °C). Данный эффект проявляется при нагреве до 1300 °C. Это следует из сопоставления показателей усадки при 1200 и 1300 °C. В последнем случае усадка в 1,5 раза ниже, чем при существенно меньшей (1200 °C) температуре. Из отмеченного различия следует вывод о том, что при скорости нагрева 5 °С/мин, или 300 °С/ч, примерно 30-мин пребывания образца в интервале температур 1150-1300 °C достаточно для заметной муллитизации материала. В процессе последующего обжига при этой температуре на протяжении 1 ч протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый ростом образца на 1,1 %.

При 1400 °C неизотермического нагрева отмечается значительный (1,2 %) рост образца, который существенно увеличивается (до 2,34 %) на стадии изотермического обжига при 1400 °C. Из этих данных следует, что за 50-мин нагрев (с 1150 до 1400 °C) достигается показатель роста (или муллитизации), сопоставимый с таковым при последующем изотермическом обжиге при 1400 °C.

При температуре неизотермического нагрева 1500 °C рост образца достигает максимального значения 2,58 %, что заметно выше не только этого значения образца после изотермического обжига (1,58 %), но и при 1400 °C (2,34 %). Понижение значения роста образца после 1500 °C по сравнению с ростом при 1400 °C обусловлено

спеканием замуллитизированного материала, сопровождаемым, как это показано на рис. 6, кривая 1, существенной усадкой.

Из представленных на рис. 8, б аналогичных данных для образцов с содержанием 30 % глинозема СТС-30 очевидно их существенное отличие от результатов исследования образцов на основе ВКВС боксита (рис. 8, а). Если при температурах неизотермического нагрева и изотермического обжига 1000 и 1100 °С доля усадки при спекании для образцов неизотермического нагрева составляет 0,2 и 0,52 % по отношению к этому показателю обожженных образцов, то уже при 1200 °С образец после неизотермического нагрева характеризуется несколько большим значением усадки, чем обожженный при этой же температуре.

Кардинальное различие показателей характерно для 1250 °C. Если при неизотермическом нагреве достигается максимальная усадка при спекании (0,64 %), то после изотермического обжига отмечается заметный (0,3 %) рост, свидетельствующий о значительной муллитизации материала, особенно с учетом того, что реальный рост с учетом компенсации предшествующей усадки составляет 0,94 %. При 1300 °C неизотермического нагрева соотношение показателей усадки и роста аналогично таковому при 1250 °C.

При повышении температуры нагрева или обжига до 1400 °С ситуация изменяется на обратную — неизотермический нагрев сопровождается значительным (0,4 %) ростом образца (а с учетом компенсации предшествующей усадки 1,04 %), а изотермический обжиг — его заметным спеканием (усадка 0,2 %).

Значительное спекание материала в процессе неизотермического нагрева отмечается при 1500 °C (уменьшение размера образца после охлаждения по сравнению с исходным на 0,62 %). Измеряемый показатель усадки обожженного при 1500 °C образца составляет 1,9 %.

Учитывая представленные на рис. 8 данные, можно предположить, что при неизотермическом нагреве интенсивный и преобладающий процесс муллитизации материала ограничивается интервалом 1300–1430 °C (продолжительность нагрева в этом интервале 26 мин). При изотермическом обжиге с выдержкой 1 ч интервал температур преобладающей муллитизации образца смещается в область 1200–1300 °C (см. рис. 6).

Таким образом, изучено влияние температуры неизотермического нагрева до 1500 °C и температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч на процессы спекания и муллитизации материалов на основе ВКВС боксита, а также содержащих 10 и 30 % реактивного глинозема СТС-30. Для материалов всех изученных составов характерны интервалы температур преимущественного спекания

(900–1200 °C), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом образцов (1200–1400 °C), спекания (усадки) замуллитизированного материала (1400–1600 °C). Для материалов, содержащих реактивный глинозем, достигнуты значения открытой пористости около 2 %. Обнаружено, что

Библиографический список

- 1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 668 с.
- 2. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. СПб.: Политехника, 2012. 682 с.
- 3. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. 2002. № 5. С. 19–26.
- 4. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. 2006. № 4. С. 126-133.
- **Pivinskii Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure induced compaction and properties of bauxite-guartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial ceramics. 2006. Vol. 47, N 2. P. 132–138.
- 5. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. М.: Теплоэнергетик, 2003. 448 с.
- 6. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 1. Уплотнение и свойства матричных систем на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, технический глинозем / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. 2005. № 5. С. 39–44.
- **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. 1. Compaction and Properties of Matrix Systems Based on Mixed HCBS of Composition: Bauxit, QuartzGlass, and Commercial Alumina / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vikhman, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial ceramics. 2005. Vol. 46, № 3. P. 220–224.
- 7. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Уплотнение и свойства материалов на основе пластифицированных ВКВС боксита, реактивного глинозема и их бинарных смесей / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. 2005. № 11. С. 25–31.
- **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, find their binary mixtures / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vichman, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. 2005. Vol. 46, N 6. P. 396–402.
- 8. *Пивинский, Ю. Е.* Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров

значительная степень спекания или муллитизации материалов достигается уже на стадии неизотермического нагрева со скоростью 300 °С/ч еще до начала изотермической выдержки при заданной температуре обжига.

(Продолжение следует)

- в XXI веке. Ч. 2. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 3. С. 15–24. **Pivinskii, Yu. E.** New refractory concretes
- **Pivinskii, Yu. E.** New refractory concretes and binding systems: Basic trends of development, production, and use of refractories in the 21 st century. 2. Ceramic binders and castables / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. 1998. Vol. 39, № 3. P. 91–99.
- 9. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. 2015. № 8. C. 16-23.
- Pivinskii, Yu. E. Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 1. High-Alumina Bauxite as a Basic Raw Material Component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56, № 4. P. 344–350.
- 10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть. 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. 2015. № 10. C. 50-57.
- *Pivinskii, Yu. E.* Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 2. Properties of Starting Components and Castings Based on Composite Composition HCBS. Study of the Initial Stage of Sintering and Mullitization / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56, № 5. P. 544–550.
- 11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. 2015. № 12. С. 25–33.
- // Новые огнеупоры. 2015. № 12. С. 25-33.

 Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitisation of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56, № 6. P. 648-655.
- 12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. 2016. № 2. С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castings and materials based on them / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yr. Kolobov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — N 10. — C. 42-51.

16. **Пивинский, Ю. Е**. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : РИО СПбГТИ(ТУ), 2001. — 174 с.

17. **Пивинский, Ю. Е**. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.

Pivinskii, Yu. E. Dispersing (deflocculating) aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, No. 3. — P. 201-209.

Получено 05.04.16 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ЕАМС — Европейский конгресс по высокотехнологичным материалам

г. Стокгольм, Швеция

22-24 августа 2017 г.

Темы Конгресса

- Наноматериалы и нанотехнологии
- Биоматериалы и Biodevices
- Энергетика и сбор урожая материалов
- Конструкционные материалы
- Вычислительные материалы
- Композиционные и керамические материалы
- Экологические и Зеленые материалы
- Наука и технологии полимеров
- Оптические, электронные и магнитные материалы
- Конструкционные и инженерные материалы

Параллельные мероприятия

- Глобальный форум по графену
- Биосенсоры и биоэлектроника
- Наногенераторы и Piezotronics

www.vbripress.com/eamc

№ 12 2016 **Hobbie Ofheytopbi** ISSN 1683-4518 **35**