Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (🖂), П. В. Дякин²

 ¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия
² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.2:666.3.04

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов^{*}

Изучено влияние процесса спекания на показатели предела прочности при изгибе и сжатии отливок на основе как ВКВС плавленого кварца с различной дисперсностью, так и литейных систем с зернистым заполнителем на их основе. Обнаружен эффект значительного роста прочности на стадии нагрева образцов (неизотермическое спекание), максимальные показатели прочности для большинства материалов достигнуты после изотермической выдержки при 1250 °С на протяжении 0,5–1,0 ч. Проанализирована взаимосвязь усадки при спекании со свойствами материалов. Установлено, что максимальная прочность достигается при усадке в обжиге до 1 %. При этом показатели относительного уплотнения (или доли спеченных пор) находятся в интервале 0,2–0,4.

Ключевые слова: *ВКВС, отливка, плавленый кварц, изотермическое и неизотермическое спекание, предел прочности при изгибе и сжатии, усадка при спекании, плотность, пористость, относительное уплотнение, доля спеченных пор, кристобалит.*

В предыдущей статье настоящей серии [1] была приведена характеристика исходного непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца ОАО «Динур»), а также исходных суспензий и формовочных систем с зернистым заполнителем на его основе. Были охарактеризованы кинетика усадки и изменение пористости материала в процессе нагрева и при изотермическом спекании.

В настоящей статье приведены данные о показателях предела прочности при изгибе и сжатии в зависимости от тех же факторов. Уста-

новлена взаимосвязь усадки при спекании с показателями пористости, кажущейся плотности и предела прочности при изгибе образцов на основе исходных суспензий (ВКВС плавленого кварца) и материалов с зернистым заполнителем. На основе экспериментальных данных проанализирована зависимость предела прочности при изгибе изученных материалов от относительной доли спеченных пор.

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

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

Влияние изотермического и неизотермического спекания на прочностные свойства

По аналогии с предыдущей публикацией [1] все исследования по спеканию и изучению свойств материалов осуществлены на образцах в виде балочек размерами 10×10×80 мм, которые были сформованы методом шликерного литья в гипсовые формы [2, 3]. При этом исходные суспензии (табл. 1) и полученные на их основе системы с зернистым заполнителем (табл. 2) характеризовались существенно различными показателями. К важнейшим из них относятся исходная

Габлица 1. Характеристика	исходных суспензий
----------------------------------	--------------------

Суспен- зия	Плот- ность, г/см ³	Объемная концен- трация С _v	Содержание частиц, %, размером, мкм			Медиан- ный диа-	Пористость
			<2	<5	>63	метр d_{med} , мкм	01)1ивки П _{отл} , %
1	1,91	0,76	15	40	13	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

концентрация твердой фазы C_v , зерновой состав и пористость полученного полуфабриката. Две из представленных в табл. 1 суспензий (1 и 4) получены по традиционной технологии ВКВС в производственных условиях [2, 4] и характеризуются обычной для них плотностью — 1,91 г/см³, но существенно различаются по содержанию тонкодисперсных фракций (<2 мкм).

Суспензия 2 представлена
высокодисперсным сливом
центробежного формования,
который в значительной сте-
пени является коллоидным
компонентом [5]. Суспензия
3 составлена из смеси су-
спензий 1 (40 %) и 2 (60 %).

Зависимость пределов прочности при изгибе о_{изг} и

сжатии σ_{cm} от продолжительности изотермического спекания при 1250 °C для образцов всех изученных составов показана на рис. 1–3. На стадии нагрева образцов отмечается существенный рост их механической прочности, что свидетельствует о значительном эффекте процесса неизотермического спекания. Из данных рис. 1 (кривые 1 и 2) следует, что для отливок на основе базовой суспензии 1 и их же с зернистым заполнителем (кривая 2) исходные значения $\sigma_{изr}$ (обжиг 1000 °C, 1 ч) составляют 15 и 10 МПа соответственно. На неизотермическом участке подъема температуры

Таблица 2. Характеристика литейных систем с зернистым заполнителем

Литейная система (суспензия)	Плотность, г/см ³	C _v	Состав, % (по сухому)		Содержание частиц, %, размером, мкм			Потти	
			суспензия	заполнитель 0,063–1 мм	<2	<5	0,063–1*	%	
1	1,95	0,775	70	30	10,5	29	38	10,2	
2	1,85	0,71	40	60	25	38	60	15,2	
3	1,88	0,73	55	45	19	40	47	10,9	
* Указано в миллиметрах.									

от 1000 до 1250 °С (перед началом конечной выдержки) значения σ_{изг} достигают показателей 33 и 20 МПа для кривых 1 и 2 соответственно. После 30-мин выдержки при 1250 °С достигаются максимальные значения прочности — 38 и 32 МПа.

Дальнейшее увеличение продолжительности изотермической выдержки сопровождается уменьшением $\sigma_{изг}$. Более резкое падение прочности характерно для материалов на основе базовой ВКВС. Значения $\sigma_{изг}$ после выдержки 1 и 2 ч составляют 28 и 15 МПа. Для материала с зернистым заполнителем (кривая 2) относи-



Рис. 1. Влияние продолжительности τ неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания при 1250 °C на σ_{изг} (*a*) и σ_{сж} (*б*) образцов на основе суспензии (1) и формовочной системы на ее основе с зернистым заполнителем (2), характеристики которых приведены в табл. 1 и 2 (суспензия 1 и литейная система 1)



Рис. 2. Влияние продолжительности τ неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания при 1250 °C на σ_{изг} (*a*) и σ_{сж} (*б*) образцов на основе суспензии (1) и формовочной системы на ее основе с зернистым заполнителем (2), характеристики которых представлены в табл. 1 и 2 (суспензия 2 и литейная система 2)



Рис. 3. Влияние продолжительности τ неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания при 1250 °C на σ_{изг} (*a*) и σ_{сж} (*б*) образцов на основе суспензии (1) и формовочной системы на ее основе с зернистым заполнителем (2), характеристики которых представлены в табл. 1 и 2 (суспензия 3 и литейная система 3)

тельное падение прочности существенно ниже. Так, после изотермической выдержки 2 ч значения о_{изг} для кривой 2 в 1,5 раза выше, чем для кривой 1.

Для показателей σ_{cm} на стадии неизотермического спекания в процессе подъема температуры до 1250 °С достигаются достаточно высокие значения (150 и 100 МПа для кривых 1 и 2 соответственно). Как и для показателей σ_{изг}, для кривой 1 максимальное значение σ_{сж} (215 МПа) достигается после 30-мин изотермической выдержки при 1250 °C. Однако дальнейшее увеличение продолжительности изотермического спекания до 60 и 120 мин сопровождается незначительным понижением σ_{сж}. Если при этих режимах обжига значения оизг по отношению к максимальной величине уменьшается на 45 и 70 %, то σ_{cm} — только на 15-20 %. Для образцов с зернистым заполнителем (кривая 2) отмеченный эффект разупрочнения отсутствует, а максимальное значение σ_{cm} = 150 МПа достигается после 2-ч выдержки при 1250 °С.

Из анализа приведенных экспериментальных данных следует, что максимальные значения $\sigma_{\rm изг}$ и $\sigma_{\rm сж}$ образцов на основе базовой ВКВС достигаются после непродолжительного (30 мин) изотермического спекания. Увеличение продолжительности последнего приводит к падению прочности, несмотря на определенный рост линейной усадки и заметное уменьшение открытой пористости [1]. Падение прочностных показателей обусловлено образованием в спеченном материале определенного количества кристобалита, содержание которого возрастает с увеличением продолжительности выдержки при конечной температуре обжига [1, 2].

Разупрочнение при превышении оптимальной продолжительности изотермического спе-

кания образцов на основе базовой суспензии со значительным содержанием зернистого заполнителя (см. рис. 1, кривая 2) существенно ниже, чем у образцов без заполнителя (см. рис. 1, кривая 1). Для σ_{cx} эффект разупрочнения и вовсе отсутствует. Отмеченное различие объяснимо неодинаковой скоростью кристобалитизации образцов сопоставляемых составов. Обусловлено это тем, что в кинетике наблюдаемого процесса значительная роль принадлежит дисперсности (или поверхности раздела) частиц твердой фазы. Отливки, содержащие значительную объемную долю относительно крупнодисперсного заполнителя, характеризуются меньшей кристаллизационной способностью по сравнению с обычными, что и определяет характер зависимости их прочности от продолжительности спекания.

На рис. 2 показана зависимость σ_{изг} и σ_{сж} образцов на основе высокодисперсной суспензии (слив центробежного формования) и их же с зернистым заполнителем от продолжительности секания. При подъеме температуры до заданной в процессе неизотермического спекания достигаются максимальные значения $\sigma_{_{\!\!\!M\!\!\!N\!\!\!N\!\!\!N}}$ образцов на основе суспензии (38 МПа). После изотермической выдержки 30 и 60 мин оизг изменяется практически в 2 раза. Для образцов с зернистым заполнителем максимальные значения оизг соответствуют изотермической выдержке 30 мин. При ее увеличении о_{изг} уменьшается в 1,5 раза. Падение показателей $\sigma_{_{\rm MJF}}$ с ростом продолжительности изотермического спекания объясняется кристобалитизацией материала. Следует отметить, что для образцов на основе суспензии характерны весьма высокие (200-210 МПа) показатели ост при всех значениях продолжительности выдержки процесса спекания. Для образцов, соответствующих кривой 2 рис. 2, аналогичные значения в 2,0-2,5 раза ниже, что объясняется эффектом «нескомпенсированной усадки» [6, 7].

На рис. З проиллюстрированы рассматриваемые зависимости для составов на основе смешанной суспензии (кривая 1) и ее же с зернистым заполнителем (кривая 2). Для образцов этого состава максимальные значения $\sigma_{\rm изг}$ достигаются как на стадии неизотермического спекания, так и после 30-мин выдержки при 1250 °С. Значительное падение показателей $\sigma_{\rm изг}$ отмечается при максимальной (120 мин) продолжительности изотермического спекания. Между тем для образцов на основе суспензии после такой выдержки характерны максимальные (230 МПа) значения $\sigma_{\rm сж}$, для аналогичных образцов с зернистым заполнителем (кривая 2) — минимальные (около 50 МПа).

Из сопоставления проанализированных на рис. 1-3 данных следует, что для двух представленных на них материалов отмечается существенное различие показателей прочности. Так, для материалов, соответствующих рис. 1, максимальные значения $\sigma_{\rm изг}$ и $\sigma_{\rm сж}$ образцов с заполнителем (кривые 2) в 1,15 и 1,8 раза ниже аналогичных показателей для образцов на основе ВКВС (кривые 1). Для материалов, представленных на рис. 2, указанная разница значительно выше — 1,7 и 3,3 раза соответственно. Среднее значение разницы отмечается для образцов на рис. З. Выявленное различие объяснимо как неодинаковым составом образцов (массовым или объемным содержанием заполнителя), так и протекающими при обжиге усадочными явлениями, которые вызывают эффект «нескомпенсированной» усадки [6, 7].

Влияние усадки при спекании на свойства материалов

В технологии производства крупногабаритных изделий, а также изделий с относительно вы-

сокими требованиями по точности размеров фактор величины их усадки или объемных изменений при обжиге играет исключительную роль [2, 3, 8]. Обусловлено это тем, что при повышенных или высоких значениях усадки, как правило, не только увеличивается доля брака в производстве, но и возникает необходимость в дорогостоящей механической обработке [2, 9]. С этой точки зрения весьма важна взаимосвязь величины vcалки и механической прочности материалов ввиду того, что на практике достаточно часто качественным или контрольным критерием изделий является их прочность. В технологии технической кварцевой керамики и кварцевых огнеупоров, как правило, ставится задача достижения заданной (требуемой) прочности при минимально возможных величинах усадки в процессе обжига [2, 10].

Для того чтобы количественно оценить способность технической кварцевой керамики упрочняться в процессе спекания, в работе [3, с. 202] для этой цели был предложен показатель удельного прироста прочности σ_{yg} . Величина σ_{yg} определяется зависимостью σ_{HSF} от огневой усадки или, что эквивалентно, от уменьшения пористости из соотношения:

$$\sigma_{yg} = (\sigma_{KOH} - \sigma_{HCX}) / \Delta \Pi_{H}$$

где $\sigma_{\text{кон}}$, $\sigma_{\text{исх}}$ — соответственно конечная и исходная прочность керамики ($\sigma_{\text{изг}}$) в рассматриваемом интервале пористости $\Pi_{\text{и}}$.

Было показано [3, с. 202], что в зависимости от исходной пористости отливок и зернового состава показатели о_{уд} различались в 6 раз. По аналогии с изложенным далее применительно к рассмотренным на рис. 4-6 материалам, полученным на основе суспензий плавленого кварца, а также с различным содержанием заполнителя, проанализирована зависимость от линейной усадки основных характеристик об-



Рис. 4. Зависимость открытой пористости $\Pi_{\text{отк</sub>}$, кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}(a)$ и предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}(b)$ от показателей усадки при спекании YL образцов на основе суспензии (1) и с зернистым заполнителем (2); исходные характеристики педставлены в табл. 1 и 2 (суспензия 1 и литейная система 1)



Рис. 5. Зависимость открытой пористости Π_{отк}, кажущейся плотности ρ_{каж} (*a*) и предела прочности при изгибе σ_{изг} (*б*) от усадки при спекании YL образцов на основе суспензии (1) и с зернистым заполнителем (2); исходные характеристики представлены в табл. 1 и 2 (суспензия 2, литейная система 2)



Рис. 6. Зависимость открытой пористости Π_{отк}, кажущейся плотности ρ_{каж} (*a*) и предела прочности при изгибе σ_{изг} (*б*) от усадки при спекании YL образцов на основе суспензии (1) и с зернистым заполнителем (2); исходные характеристики представлены в табл. 1 и 2 (суспензия 3, литейная система 3)

разцов — предела прочности при изгибе, открытой пористости $\Pi_{\text{отк}}$ и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$.

На рис. 4 показаны зависимости для образцов на основе базовой для производства кварцевых огнеупоров в ОАО «Динур» высокоплотной ВКВС плавленого кварца, характеризующейся содержанием частиц крупнее 63 мкм 12 % при $d_{\rm max} = 0,3$ мм (кривая 1), и для образцов на основе той же ВКВС с существенным содержанием полидисперсного зернистого заполнителя с размером частиц 0,1–1,0 мм (кривая 2). В составе этих образцов содержится 36 % частиц крупнее 63 мкм, в том числе 18 % частиц фракции 0,3–1,0 мм, которые отсутствуют в базовой ВКВС.

По мере увеличения усадки YL закономерно снижается открытая пористость и повышается кажущаяся плотность. Минимальные значения $\Pi_{\text{отк}}$ (около 7,5 %) и максимальные $\rho_{\text{каж}}$ (2,0 г/см³) достигаются при усадке 1,1 и 1,25 % (см. рис. 4, *а*, кривые 2 и 1 соответственно). Максимальные

значения $\sigma_{\rm H3T}$ достигаются при YL, равных 0,75 и 1,1 % для кривых 1 и 2 рис. 4, б соответственно. Это значения прочности и усадки образцов, обожженных при 1250 °C с 30-мин выдержкой (см. рис 1). Дальнейшее увеличение продолжительности обжига хотя и приводит к некоторому уменьшению пористости, но показатели $\sigma_{\rm H3T}$ при этом вследствие кристобалитизации существенно снижаются. Несмотря на меньшие показатели $\Pi_{\rm отк}$ значения $\sigma_{\rm H3T}$ образцов с зернистым заполнителем при всех значениях YL на 15–20 % ниже, что частично объяснимо в том числе и «нескомпенсированной» усадкой при спекании, приводящей к образованию в структуре материала микротрещин [6, 7].

По сравнению с данными, рассмотренными на рис. 4, показатели образцов, представленных на рис. 5, существенно различаются.

Особенность исходной суспензии — исключительно высокая дисперсность, характерная для слива центробежного формования кварцевых огнеупоров без зернистого заполнителя (см. табл. 1, суспензия 2). Вследствие этого отливки на ее основе имеют повышенную исходную пористость (21 %) и обладают пониженной температурой спекания, сопровождающегося существенно большей усадкой по сравнению с этим показателем отливок из ВКВС обычной дисперсности (см. табл. 1, суспензия 1). Формовочная система для изготовления образцов, соответствующих кривой 2 рис. 5, содержала (по сухому) 49 % слива и 51 % зернистого полидисперсного заполнителя (0,1-1,0 мм), т. е. по медианному диаметру частиц d_m разница в дисперсности компонентов смеси составляла более чем 100 раз. Благодаря высокому объемному содержанию плотного зернистого заполнителя пористость отливки из суспензии 2 с заполнителем существенно (на 6.4 %) ниже этого показателя исходной суспензии. В соответствии с этим при всех значениях YL или режимах обжига значения Потк на кривой 2 значительно ниже, чем на кривой 1 (рис. 5, а). Аналогичная разница наблюдается в показателях кажущейся плотности образцов. Для образцов, соответствующих кривой 1, максимальный показатель σ_{изг} = 38 МПа достигается при YL = = 2,37 % и П_{отк} = 14,5 %. Как было показано на рис. 2, указанные характеристики этого материала достигаются в процессе неизотермического нагрева образцов в интервале 1000-1250 °С за 30 мин. При спекании после изотермической выдержки при 1250 °С, несмотря на значительное увеличение YL (вплоть до 4,9 %) и уменьшение пористости (до 5,6 %), прочность материала существенно (почти в 2 раза) понижается. Обусловлено это тем, что концентрация примесей в высокодисперсном сливе существенно выше, чем у исходного плавленого кварца, что наряду с ростом кристаллизационной способности высокодисперсных частиц слива способствует понижению температуры или продолжительности выдержки начальной кристобалитизации материала.

В отличие от материалов, соответствующих кривой 1 рис. 5, максимальные значения $\sigma_{\rm изг}$ образцов с зернистым заполнителем соответствуют режиму обжига с 30-мин выдержкой при 1250 °C. Значения YL и $\Pi_{\rm отк}$ при этом составляют 1,03 и 12 % соответственно. Несмотря на значительное уменьшение пористости материала (до 9 %) при увеличении продолжительности изотермической выдержки и соответствующий рост усадки (до 2,1 %), показатели $\sigma_{\rm изг}$ образцов существенно (почти в 2 раза) понижаются. Резкое разупрочнение обусловлено не только кристобалитизацией материала, но и ярко выраженным эффектом «нескомпенсированной» усадки [7].

На рис. 6 показаны рассматриваемые зависимости свойств ($\sigma_{\rm изг}$, $\rho_{\rm каж}$, $\Pi_{\rm отк}$) от усадки

при обжиге YL для образцов, полученных на основе смешанной суспензии (кривая 1), состоящей (по сухому) из 45 % исходной высокоплотной ВКВС (см. табл. 1, суспензия 1) и 55 % слива (см. табл. 1, суспензия 2), и той же смешанной суспензии с содержанием 45 % зернистого заполнителя (кривая 2). Таким образом, по степени дисперсности образцы из исходной суспензии являются усредненными по сравнению с ранее рассмотренными (см. рис. 4, 5, кривые 1). В соответствии с этим исходная пористость отливки (17,3 %) представляет собой средний показатель по отношению к величинам пористости ранее рассмотренных отливок (11,05 и 21,6 %). Благодаря этому и повышенному содержанию заполнителя (45 %) пористость исходных отливок тоже достаточно низкая (10.9 %).

Высокие значения $\sigma_{\rm изг}$ (28–30 МПа) образцов, соответствующих кривой 1 рис. 6, характерны для YL = 1,6÷3,3 % или $\Pi_{\rm отк}$ 12,4–7,5 %. При максимальном значении усадки YL, составляющей 3,5 %, показатели $\sigma_{\rm изг}$ заметно уменьшаются. Для образцов с зернистым заполнителем (рис. 6, кривая 2) достаточно высокие значения $\sigma_{\rm изг}$ (22–24 МПа) отмечаются при усадке 0,3–1,7 %. Этим значениям YL соответствует открытая пористость в пределах 7,1–9,8 %. Заметное падение $\sigma_{\rm изг}$ отмечается при YL = 2,0 %.

Влияние степени относительного уплотнения и пористости на прочность материалов

Для аналитической оценки закономерностей зависимости прочности технической кварцевой керамики от различных факторов, характеризующих как исходный полуфабрикат, так и режим обжига, в работе [11] предложен обобщенный технологический параметр — относительное уплотнение материала в процессе термообработки. Показано, что характер зависимости значений оизг материалов, полученных на основе отливок из различного сырья и характеризующихся различной исходной пористостью П_{отк}, но сопоставимых по дисперсности их твердой фазы, весьма близок и преимущественно определяется величиной уменьшения пористости при спекания $\Delta \Pi$ к исходной Π , т. е. степенью относительного уплотнения материала при спекании (рис. 7).

Максимальный рост $\sigma_{_{\rm H3T}}$ отмечается в начальный период спекания, характеризующийся $\Delta \Pi/\Pi = 0,2\div0,3$. Между тем на средней (0,4-0,6) и заключительной (более 0,6) стадиях процесса спекания рост прочности незначителен, что обусловлено предкристобалитным состоянием материала.

По аналогии с работой [11] на рис. 8 представлены данные о зависимости $\sigma_{_{\rm H3T}}$ от относительной доли спеченных пор $\Delta \Pi / \Pi$ для четырех

52



Рис. 7. Область зависимости о_{наг} технической кварцевой керамики от степени уплотнения (доли спеченных пор) [11]



Рис. 8. Зависимость $\sigma_{\rm HSF}$ изученных материалов от доли спеченных пор в образцах на основе составов, соответствующих данным табл. 1, суспензия: 1 - 4; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 1

типов изученных в настоящей работе материалов на основе плавленого кварца, значительно различающихся по зерновому составу исходных отливок (см. табл. 1 и 2) и показателям исходной пористости П.

Принципиальное отличие анализируемой зависимости прочности от доли спеченных пор для материалов, представленных на рис. 8, от этой зависимости для материалов, показанных на рис. 7, состоит в том, что увеличение $\sigma_{\mu_{3T}}$ отмечается только до определенных значений относительного уплотнения. Максимальные значения оизг для кривых 1-4 достигаются при ΔП/П, равных 0,45, 0,25, 0,20 и 0,35 соответственно. При превышении этих оптимальных значений относительного уплотнения оизг материалов существенно уменьшается. Обусловлено это тем обстоятельством, что повышенная степень спекания материалов на основе плавленого кварца достигается только при тех режимах обжига (конечная температура или продолжительность изотермического спекания),

при которых образуется заметное содержание кристобалита, вызывающего деструкцию и разупрочнение материала. В отличие от аналогичных данных для кварцевой керамики на основе высокочистого кварцевого стекла (см. рис. 7) в случае материалов, представленных на рис. 8, при равных значениях относительного уплотнения отмечается существенная разница в показателях оизг образцов с различными характеристиками. Так, при $\Delta \Pi / \Pi$, равных 0,10 и 0,20, различие в $\sigma_{\rm \tiny H3F}$ материалов, соответствующих кривым 1 и 3, достигает 22 и 16 МПа, или разнится в 3,0 и 1,7 раза соответственно. Между тем применительно к аналогичной зависимости для кварцевой керамики (см. рис. 7) отличие минимальных и максимальных значений σ_{изг} во всем интервале соотношений ΔΠ/Π не превышает 10-15 % от средних показателей. Отмеченная отличительная особенность сопоставляемых материалов (см. рис. 8, кривые 1 и 3) обусловлена как существенным (почти двукратным) различием показателей пористости исходных отливок, так и еще большим различием дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы в исходных отливках (см. табл. 1, суспензии 2 и 4).

С целью анализа представленных на рис. 8 (кривые 1-4) зависимостей целесообразно параллельно рассмотреть зависимость онаг от пористости тех же материалов. Из данных, представленных на рис. 9, следует, что для каждого из этих материалов общим является то обстоятельство, что повышение прочности отмечается только в определенном интервале понижения их пористости, что вполне эквивалентно ранее рассмотренным на рис. 8 зави-в интервале уменьшения пористости с 12,0 до 7,5 % для кривой 1; с 12 до 8,2 % для кривой 2; с 10,3 до 8,1 % для кривой 3 и с 20 до 14,5 % для кривой 4. С технологической точки зрения режимы обжига, при которых достигаются максимальные значения прочности, могут считаться оптимальными. Дальнейшее понижение пористости представленных на рис. 9 материалов сопровождается значительным уменьшением их прочности. Объяснение отмеченной закономерности состоит в том, что пониженные (против оптимальных) значения пористости достигаются только при режимах обжига, в процессе которых происходит частичная кристобалитизация материала, сопровождаемая разупрочнением материала вследствие фазового перехода высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный [2, 3, 9, 10].

Следует отметить высокую интенсивность нарастания показателей о_{изг} в оптимальной области понижения пористости проанализированных на рис. 9 материалов. Так, для ма-

териалов, соответствующих кривым 1 и 2, при уменьшении пористости от 12,0 до 7,5 % и от 12 до 8 % значения $\sigma_{\rm изг}$ возрастают на 27 и 23 МПа соответственно, т. е. при уменьшении пористости материалов на 1 % о_{изг} увеличивается на 7 МПа. Для традиционных видов керамики показатели прочности обычно монотонно увеличиваются по мере понижения их пористости [12]. Если бы показатели $\sigma_{\rm изг}$ образцов, соответствующих кривым 1 и 2, увеличивались аналогично вплоть до нулевой пористости, их величина достигла бы 100 МПа. Между тем даже для технической кварцевой керамики, характеризующейся повышенной устойчивостью к кристобалитизации в процессе спекания, для материалов пористостью менее 6-8 % интенсивность роста прочности существенно замедляется [2, 3, 13]. В случае аналогичных материалов на основе менее чистого плавленого кварца, как в рассматриваемом случае, уменьшение пористости в аналогичном интервале, как это следует из рис. 8, сопровождается значительным падением о_{изг}.

Следует также отметить, что, как видно из данных, представленных на рис. 9, равные показатели прочности для различных материалов соответствуют существенно различающимся величинам их пористости. Это обусловлено многими факторами: исходной пористостью полуфабриката, его дисперсностью и зерновым распределением, режимом обжига и др. Например, оизг материалов 30 МПа по кривым 1-4 рис. 9 соответствует пористости 10,8, 9,5, 8,5 и 16,3 %. Аномально высокие значения $\sigma_{\mu \pi}$ в области повышенной пористости для кривой 3 обусловлены не только исключительно высокой дисперсностью исходных отливок (см. табл. 1, суспензия 2), но и тем обстоятельством, что вследствие высокой исходной пористости отливок (21,6 %) при оптимальных значениях доли спеченных пор (0,25-0,35) их реальный объем примерно в 2 раза превышает этот показатель для других материалов (кривые 1-3) при аналогичных значениях относительного спекания, так как их исходная пористость находится в пределах 10-12 %.

Как следует из рис. 8 и 9, максимальные значения $\sigma_{\rm изг}$ (46 МПа) характерны для образцов на основе ВКВС плавленого кварца с повышенным содержанием высокодисперсных (<2 мкм) частиц (см. табл. 1, суспензия 4). На рис. 9 (кривая 1) видно, что максимальное значение $\sigma_{\rm изг}$ при этом соответствует образцам пористостью 7,5 %. Известно, что $\sigma_{\rm изг}$ образцов технической кварцевой керамики при сравнимой пористости находится на уровне 60 МПа [3. с. 200]. Однако эти данные были получены на образцах значительно меньшего сечения (7 × 7 мм), поверхность которых для удаления возможных дефектов подвергалась полиров-



Рис. 9. Зависимость $\sigma_{_{\rm HST}}$ образцов от их пористости. Кривые 1-4 соответствуют данным табл. 1, суспензия: 1-4; 2-1; 3-2; 4-1

ке. С учетом этих методических отличий небезосновательно можно предположить, что реальные прочностные свойства сравниваемых материалов при аналогичных значениях пористости могут считаться вполне сопоставимыми.

Из сопоставления данных, представленных на рис. 7 и 8, очевидно наличие существенной разницы в характере зависимости изученных материалов на основе плавленого кварца от доли спеченных пор по сравнению с аналогичной зависимостью для технической керамики [9, 11]. Это же относится и к зависимости прочности от пористости материалов. Отмеченные различия обусловлены прежде всего разной степенью чистоты сопоставляемых материалов, а соответственно, и их устойчивостью к переходу в кристобалит [13, 14]. Применительно к технологии огнеупоров повышенная склонность материала к кристаллизации не критична ввиду того, что в процессе службы сталеразливочных огнеупоров желательна их относительно быстрая кристобалитизация [9, 10. 14].

Таким образом, изучено влияние процесса спекания на показатели пористости, плотности, пределов прочности при изгибе и сжатии образцов на основе ВКВС плавленого кварца с различными дисперсностью и плотностью, а также аналогичных отливок с разным содержанием зернистого заполнителя. Значительный рост прочности материалов обнаружен на стадии нагрева образцов до температуры изотермического спекания (1250 °C). Максимальные значения механической прочности большинства материалов достигнуты после выдержки при 1250 °С на протяжении 0,5-1,0 ч. При этом усадка при спекании образцов основного состава не превышает 1 %, о_{изг} достигает 45 МПа, пористость находится в интервале 7-9 %.

54

Библиографический список

1. **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.

2. **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.

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

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

5. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 13–18.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binder suspensions. Colloidal component binding (bonding) properties / Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan, S. G. Semikova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1989. — Vol. 30, № 1. - P. 76-84.

6. *Пивинский, Ю. Е.* Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Исходные составы и закономерности формования / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры. — 1985. — № 6. — С. 6-11.

Pivinskii, **Yu. E.** Cast oxide refractories of a grainy structure. Initial compositions and the principles of molding / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. -1985. - Vol. 26, No 5. - P. 261-267.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Спекание, структура и свойства / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1985. — № 7. — С. 10-16.

Pivinskii, Yu. E. Sintering, structure and properties of cast granular oxide refractories / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1985. — Vol. 26, № 7. — P. 334–341.

8. *Пивинский, Ю. Е.* Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в

силикатном материаловедении : избр. тр. в 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург : Политехника, 2012. — 682 с.

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

10. **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. 58, N = 4. - P. 311-317.

11. **Суздальцев, Е. И.** Свойства кварцевой керамики / *Е. И. Суздальцев* // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 330-335.

12. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана; 2-е изд. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45-51.

Pivinskii, Yu. E. High-density fused-silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Refractories and Industrial Ceramics. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509-516.

14. **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.

Получено 25.12.14 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г.

E-mail: portugal@metalspain.com

г. Коимбра, Португалия