

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², Л. В. Остряков³

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

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

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.11.046.4

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*

Изучено влияние температуры обжига на процессы спекания и муллитизации 6 партий образцов, полученных из ВКВС на основе высокоглиноземистого боксита и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). В интервале 900–1200 °С (выдержка 1 ч) отмечается обычное спекание, сопровождаемое незначительной (0,4–0,5 %) усадкой и резким ростом предела прочности при изгибе (110–130 МПа). В области температур 1200–1400 или 1500 °С (в зависимости от состава) отмечается рост образцов до 1,0–2,5 %, обусловленный муллитизацией. В зависимости от состава и дисперсности твердой фазы начало спекания замуллитизированных образцов отмечается при температурах, превышающих 1400–1500 °С. Материал образцов, моделирующий матричную систему высокоглиноземистых огнеупоров, характеризуется высокой прочностью и объемопостоянством после продолжительного термического старения.

Ключевые слова: боксит, корунд, муллит, высокодисперсное кварцевое стекло, ВКВС, наностабилизация, рост, усадка, термическое старение, мокрое измельчение, предел прочности при изгибе.

Ранее [1] были изучены начальные стадии спекания и вторичного муллитообразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, полученных совместным мокрым измельчением высокоглиноземистого боксита [1, 2] и плавленного кварца. Обнаружено, что начальная стадия спекания проявляется в интервале 900–950 °С, муллитообразования — в интервале 1100–1150 °С. В настоящей работе при использовании тех же, что и в исследовании [1], 6 партий образцов, полученных из ВКВС, характеризующихся различным содержанием SiO₂ и дисперсностью частиц твердой фазы, изучены процессы спекания и муллитизации в достаточно широкой (900–1600 °С) области температур. Кроме того, посредством длительной термообработки образцов в промышленной печи для обжига динаса (общая продолжительность их пребы-

вания в области температур 1350–1400 °С около 60 ч) изучено влияние термического старения на свойства исследуемых материалов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВКВС И ОТЛИВОК, СПЕЦИФИКА ИХ ХИМИЧЕСКОГО, ФАЗОВОГО И ДИСПЕРСНОГО СОСТАВОВ

Общая характеристика химического и фазового составов исходного боксита приведена в предыдущих публикациях [1, 2]. В таблице представлены данные не только о составе и свойствах исходных ВКВС, но и некоторые характеристики термообработанных при 900 °С шликерных отливок, полученных на их основе. Отличительные особенности исходных составов ВКВС рассмотрены в работе [1].

Все представленные в настоящей серии публикаций материалы были изготовлены на основе ВКВС, полученных мокрым измельчением в производственных условиях в промышленных мельницах.

Применительно к рассмотрению влияния температуры обжига на свойства материалов следует отметить, что уточненный в статье [1] эффект пониженной температуры начальных стадий спекания и муллитизации обусловлен специфической особенностью процесса мокрого

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8 и 10 за 2015 г.



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

Свойства исходных ВКВС и отливок на их основе

Образец (партия)	Свойства ВКВС				Дисперсность ВКВС, мкм					Свойства отливок после обжига при 900 °С			
	ρ , г/см ³	C_v	η , °Е	ВДКС, %	<0,5	<1,0	<5,0	40–100	d_{med}	$P_{отк}$, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$\rho_{ист}$, г/см ³
1	2,75	0,68	14	11	6,1	8,0	26	19,5	9,0	16,0	2,89	21	3,45
2	2,75	0,68	14	11	38	39	54	10,7	4,0	15,4	2,91	40	3,45
3	2,77	0,69	16	11	44	45	62	4,0	2,3	17,4	2,84	65	3,45
4	2,76	0,69	8	15	30	35	58	5,0	3,7	15,6	2,90	45	3,43
5	2,79	0,70	18	7,5	13	14	33	17,0	8,0	14,7	2,92	36	3,48
6	2,85	0,73	15	5,5	13,7	15	34	5,0	7,8	15,2	3,00	65	3,57

измельчения как самого боксита, так и твердой фазы в смешанной суспензии (боксит + ВДКС). Специфика этого процесса определяется несколькими факторами. Боксит, кроме основной составляющей — корунда, содержит и менее твердый первичный муллит (до 10 %). Структура боксита характеризуется наличием тонкоплочной матрицы из алюмосиликатного стекла [3, 4], содержащей SiO₂, Al₂O₃ и включающей, видимо, все остальные примеси (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO и т. д.). В связи с этим материал при мокром помоле разрушается прежде всего по сечению матрицы, так как она состоит из более хрупкого материала. Вследствие этого происходит перемол стеклофазы, которая в значительной степени концентрируется в самых тонких фракциях. Поэтому самые тонкие фракции ВКВС в системе боксит – кварцевое стекло, с одной стороны, обогащены кварцевым стеклом, а с другой — Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO. При этом существенно различается фазовый состав различных групп фракций.

Процесс мокрого измельчения ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) также характеризуется рядом специфических особенностей, оказывающих исключительно важное влияние на процесс спекания и кинетику вторичного муллитобразования. При изучении мокрого селективного измельчения композиционных ВКВС в системе боксит – ВДКС (10 %) в работах [4, 5] установлено, что в исходном боксите содержалось 90 % Al₂O₃ и 4,3 % SiO₂, в усредненной суспензии 81 % Al₂O₃ и 13,5 % SiO₂, а в самой тонкой фракции соответствующее содержание этих оксидов составляло 45,0 и 45,7 %. Если истинная плотность ρ_s изученного в работе [4] боксита была равна 3,80 г/см³, то для самой тонкой фракции она составила 2,92 г/см³. По показателям ρ_s для смешанных систем (рис. 1) можно ориентировочно определить содержание основных компонентов смеси.

По пунктирным линиям рис. 1 видно, например, что плотности 3,0 г/см³ соответствует смесь с содержанием кварцевого стекла 40 %. В этой же работе установлена практически линейная взаимосвязь между показателями усредненной плотности частиц твердой фазы суспензий различной дисперсности и содержанием в них частиц диаметром <5 мкм. Это свидетельствует о том, что кварцевое стекло сосредотачивается прежде все-

го в самой тонкой фракции (<5 мкм) [4–6]. Было установлено также, что кроме ВДКС самые тонкие частицы твердой фазы обогащены оксидами: Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO и R₂O. Так, если в материале исходной суспензии содержание TiO₂, Fe₂O₃ и CaO составляет 2,25, 1,2 и 0,46 %, то в высокодисперсной — 4,96, 1,46 и 0,94 % соответственно, т. е. суммарное содержание указанных оксидов увеличивается в 1,9 раза. Если учесть, что в этой фракции находится 40 % кварцевого стекла, то по отношению к базовому бокситу содержание примесей увеличивается почти в 3 раза. Это также свидетельствует о селективном помоле, так как все указанные примеси входят в состав стеклофазы или менее твердой фазы (тиалита).

Существенно различается фазовый состав высокодисперсных частиц. Если содержание корунда в твердой фазе исходной суспензии 75–80 %, то в высокодисперсной оно понижается до 20–25 %. При этом содержание муллита по сравнению с усредненным значением выше в 2 раза. Рассмотренные особенности состава высокодисперсной составляющей твердой фазы ВКВС смешанного состава объясняются установленными в работе [2] эффектом пониженной температуры начальной стадии спекания и муллитизацией материалов на основе ВКВС композиционного состава. С одной стороны, примеси понижают температуру начала спекания, а с другой — наличие дисперсных высокоактивных частиц в пропорции, близкой к муллитовой, определяет эффект низкотемпературного мул-

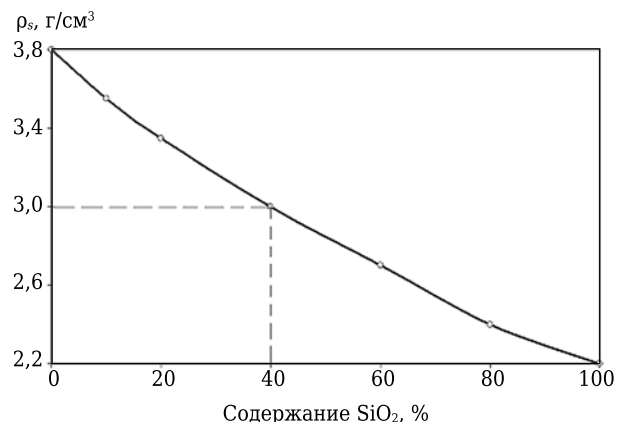


Рис. 1. Зависимость усредненной плотности твердой фазы ρ_s в смешанных суспензиях (боксит + ВДКС) от содержания SiO₂

литоматериала и, следовательно, обеспечивает объемпостоянство материалов на основе ВКВС.

С целью определения степени влияния сверхтонких частиц, как содержащихся в ВКВС, так и с 10 % ВДКС, на процесс спекания и муллитизацию в работе [7] были проведены экспериментальные исследования с применением сверхтонких (преимущественно $<0,1$ мкм) частиц, выделенных при длительном отстаивании. В дальнейшем полученный слив плотностью $1,30\text{--}1,40$ г/см³ дополнительно концентрировали подсушкой. Предельная плотность полученной суспензии, характеризующейся определенной текучестью, достигает $1,75$ г/см³. Методом литья были получены отливки пористостью 45–50 %. Согласно кривым усадки, полученным при неизотермическом нагреве ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$), начальная стадия спекания отливок на основе слива ВКВС боксита с 10 % ВДКС отмечается при 850°C . При 1100°C достигается усадка 8 %. В области температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ отмечался процесс муллитизации, в области $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ достигалось спекание отливки с нулевой открытой пористостью [7, рис. 7]. Согласно аналогичным исследованиям отливок ВКВС боксита, не содержащих ВДКС, начальная стадия спекания соответствовала 750°C , менее заметный процесс муллитизации отмечен в интервале $850\text{--}1000^\circ\text{C}$, а полное спекание происходит при 1100°C [6, с. 443].

Следует отметить, что применительно к технологии муллитовой керамики считается [8, с. 157], что образование вторичного муллита начинается при 1300°C . Низкие температуры муллитоматериала для наночастиц между тем вполне объяснимы. Известно, например, что синтез муллита, полученного по золь-гель технологии, протекает при 980°C [9]. Понижение указанной температуры муллитоматериала, отмеченного в работах [6, 7], возможно за счет наличия примесей.

Рассмотренные закономерности спекания ультрадисперсных частиц в ВКВС бокситового состава в значительной мере определяют поведение материала на их основе при термообработке. Прежде всего, становится понятным механизм существенного упрочнения отливок и керамобетонов на основе ВКВС рассматриваемого состава после низкотемпературной ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$) термообработки. Упрочнение обусловлено спеканием ультрадисперсных частиц, расположенных на контактах между более крупными частицами матрицы и огнеупорного заполнителя [5, 6].

Применительно к технологии получения материалов на основе ВКВС с преимущественным содержанием боксита исключительно эффективная роль принадлежит второму (по массе) компоненту композиционных ВКВС, содержащих значительную объемную долю высокодисперсного, в том числе нанодисперсного,

кварцевого стекла. В публикациях [6, 10–13] предполагается, что в ВКВС, содержащих корунд и SiO_2 , наночастицы кремнезема адсорбируются на поверхности более крупных частиц Al_2O_3 , создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. Поэтому представляется вполне обоснованным введение понятия о механизме «наностабилизации» разнородных (смешанных) суспензий. Предполагается, что этот механизм благоприятно сочетается с другими, определяемыми наличием в ВКВС разжижающих добавок-дефлокулянтов, в том числе композиционного состава, например органо-минеральных [6, 13, 14]. В итоге достигается синергетический эффект, усиливающий влияние каждого из имеющихся в системе компонентов.

Для оценки степени разжижения и стабилизации суспензий (или матричных систем бетонов) характерным и удобным показателем является плотность или пористость полученных на их основе отливок. Показатели $\rho_{\text{отл}}$ или $P_{\text{отл}}$ — специфические признаки, характеризующие различие между агрегативно устойчивыми и коагуляционными (неустойчивыми) суспензиями. Как было отмечено в публикациях [3, 5], ВКВС на основе боксита характеризуются значительными тиксотропными показателями и подвержены быстрому тиксотропному загустеванию (эффект старения). Вследствие этого для ВКВС боксита повышенной дисперсности пористость отливок даже после их обжига при 1000°C 20–25 % [6, с. 232; 15]. Посредством введения или наработки при мокром помоле ВДКС кардинально улучшаются реотехнологические свойства и стабильность ВКВС резко возрастает [4–6].

Это способствует существенному снижению пористости и повышению прочности отливок на их основе (рис. 2). При введении 10–15 мас. % ВДКС достигается почти полторное снижение пористости отливок и повышение их $\sigma_{\text{сж}}$ в 2,5 раза.

Следует отметить, что существенный эффект значительного улучшения реотехнологических

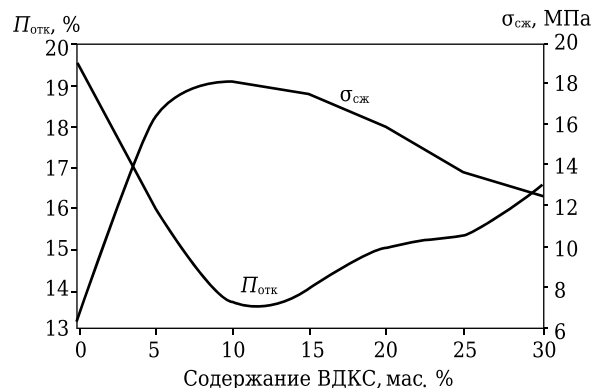


Рис. 2. Влияние содержания ВДКС на открытую пористость $P_{\text{отк}}$ и предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ высушенных отливок на основе ВКВС боксита

свойств вследствие введения ВДКС в ВКВС на основе синтетического муллита обнаружен и детально изучен в работе [16].

В серии работ [10–12] в промышленной мельнице мокрым измельчением были получены смешанные ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС (11 %), характеризующиеся плотностью 2,70 г/см³ (влажность 13 %). На основе этой ВКВС как матричной системы были получены прессованные и вибролитые керамобетоны с исходной влажностью литейных систем 3,8–4,2 %. После обжига они характеризовались пористостью 11–15 % и $\sigma_{сж}$ 160 МПа.

В работах [17–19] было установлено, что введение оптимального количества ВКВС плавного кварца обычной дисперсности в суспензии на основе прокаленного при 1300 °С глинозема марки ГЭФ [17], боксита [18] или электрокорунда [19] способствует улучшению реотехнологических свойств смешанных суспензий и улучшению некоторых свойств материалов, полученных на их основе.

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют о высокой эффективности сочетания Al_2O_3 и SiO_2 в виде ВКВС или ВДКС в технологии многих видов высокоглиноземистых огнеупоров [5, 6].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЮ МАТЕРИАЛОВ

Обжиг образцов, полученных методом шликерного литья (на основе ВКВС, охарактеризованных в таблице), размерами 10 × 10 × 80 мм осуществляли в электропечи со скоростью подъема температуры до заданной 300 °С/ч (5 °С/мин). Продолжительность изотермической выдержки при температурах обжига до 1500 °С 1 ч, а при 1600 °С 2 ч. На рис. 3, а, б показана зависимость линейных изменений образцов (усадка или рост) от температуры их обжига.

Из рис. 3, а следует, что для образцов трех партий (см. образцы 1–3 в таблице) при температуре обжига 1200 °С (включительно) отмечается

незначительная (0,4–0,6 %) усадка. Примечательно, что в интервале 1100–1200 °С показатели усадки для всех образцов практически сопоставимы. Это связано с тем, что при этих температурах весьма заметно проявляется образование вторичного муллита, который за счет сопутствующего роста частично нивелирует уровень усадки [1]. При повышении температуры до 1250 °С отмечается обратный ход кривых, связанный с линейным ростом образцов, который весьма значителен в интервале 1200–1250 °С. При этом максимальный рост при 1250 °С (0,6 %) отмечается для образцов на основе ВКВС с самой высокой степенью дисперсности (образец 3). Однако максимальное значение роста (около 1 %) для образцов этого состава наблюдается в интервале температур 1300–1400 °С. Для образцов со средней и пониженной дисперсностью (образцы 1, 2) показатели роста существенно выше (2,0–2,4 %) и достигаются они при повышенных температурах (1400–1500 °С). При максимальной температуре обжига (1600 °С) для всех образцов отмечается эффект усадки, определяемый дисперсностью их твердой фазы. У образца 3 она достигает 2,9 %, у образцов 1 и 2 — 0,6 и 0,4 % соответственно.

Аналогичный характер зависимости усадки или роста от температуры обжига отмечается для образцов с различным содержанием ВДКС (см. рис. 3, б).

Для всех образцов после обжига при температурах в интервале 1000–1200 °С отмечается усадка в пределах 0,3–0,5 %, при повышении температуры до 1250 °С происходит рост. Если при минимальном содержании ВДКС (образец 6) показатель роста не превышает 1 %, то для образцов 4 и 5 он достигает 2,0 и 2,5 % соответственно. Характерно, что при 1500 °С отмечается заметная усадка всех образцов, после обжига при 1600 °С она достигает значений 1,1, 0,65 и 2,1 % для образцов 4, 5 и 6 соответственно. При вычислении значения усадки от точки максимального роста его величина оказывается существенно большей: 3,1 % для образцов 4–6. Аналогичные

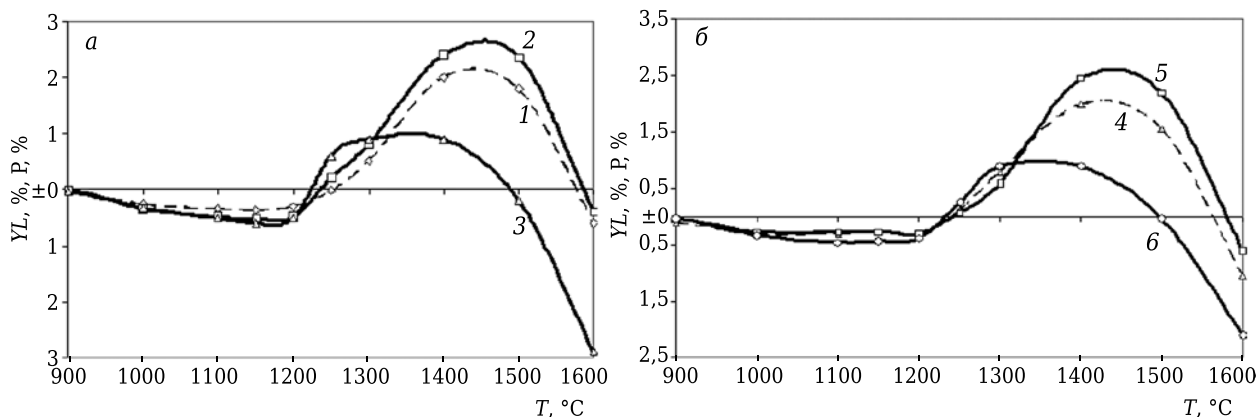


Рис. 3. Влияние температуры обжига T на относительную линейную усадку YL или рост P (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу)

показатели усадки образцов 1, 2, 3 (см. рис. 3, а) составляют 2,05, 2,7 и 4,0 % соответственно.

Влияние температуры обжига на показатели предела прочности при изгибе изученных образцов 6 партий показано на рис. 4, а, б. На них указаны области температур обжига, соответствующие первичной усадке (область I), росту в процессе образования вторичного муллита (II) и усадке при максимальных температурах обжига (III).

Максимальная разница в показателях $\sigma_{изг}$ отмечается при 900 °С (см. рис. 4, а). При ее повышении до 1100 °С разница становится незначительной. Максимальные значения прочности для образцов всех составов (см. рис. 4, а, б) находятся в относительно узком интервале (110–130 МПа) и достигаются после обжига при 1200–1250 °С.

Как следует из рис. 3, а, б, в отмеченной области температур заканчивается усадка материала и начинается рост образцов. В интервале температур, сопровождаемом значительным линейным ростом (область II), для всех образцов отмечается заметное падение прочности. Характерно, что последующая усадка после обжига при максимальной (1600 °С) температуре (область III) не оказывает значительного влияния на показатели $\sigma_{изг}$.

Характер зависимости $\sigma_{изг}$ от температуры обжига для образцов с различным содержанием ВДКС (рис. 4, б) аналогичен характеру этой зависимости для образцов с таким же содержанием ВДКС, но различной дисперсностью (рис. 4, а).

Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (130 МПа) для образцов 4 и 6 достигаются после обжига при 1200 °С (см. рис. 4, б). Пониженные показатели $\sigma_{изг}$ при всех значениях температуры обжига отмечаются для образцов с максимальным содержанием крупнозернистых фракций (образец 5). В области температур роста образцов (область II), связанного с процессом вторичного муллитообразования, отмечается заметное (для образцов 4 и 6) или значительное (для образца 5) падение прочности. Повышение температуры обжига до 1600 °С хотя и сопровождается усадкой (область III), но показатели $\sigma_{изг}$ изменяются незначительно.

Применительно к производству массивных и крупногабаритных огнеупорных изделий или монолитных футеровок с технико-экономической точки зрения исключительно важной является зависимость их прочности от величины усадки при обжиге [20, 21]. Такая зависимость для образцов всех изученных партий показана на рис. 5, а, б.

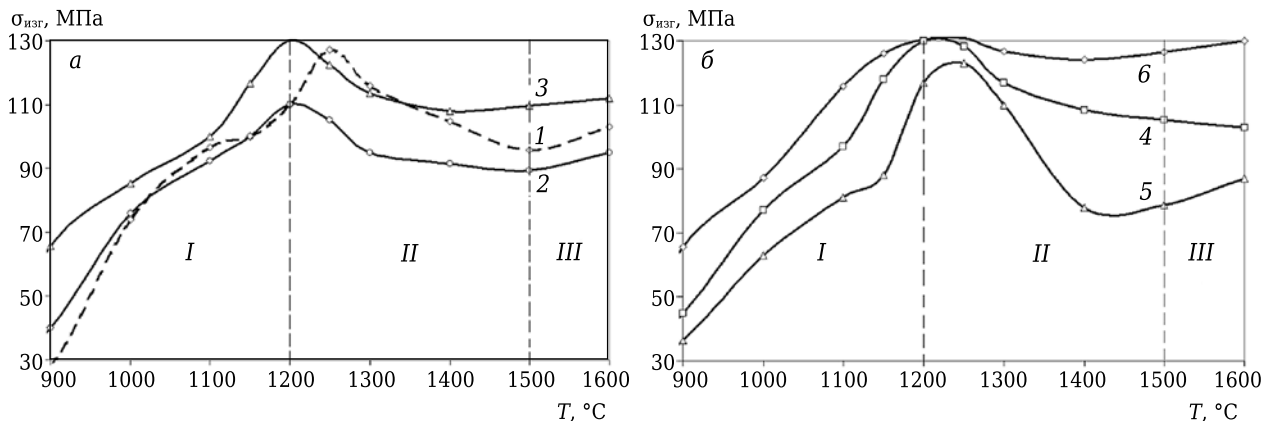


Рис. 4. Влияние температуры обжига на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу): I — область температур усадки; II — роста; III — усадки после образования вторичного муллита

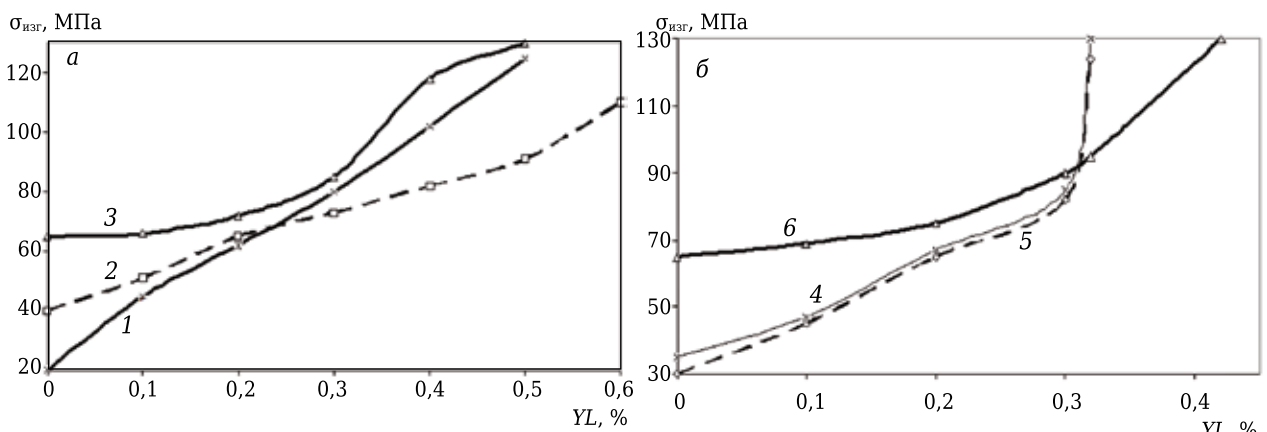


Рис. 5. Влияние линейной усадки YL на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу)

При низких значениях линейной усадки (около 0,01 %) отмечается существенная разница в показателях $\sigma_{изг}$ (см. рис. 5, а). При этом закономерна зависимость — чем выше дисперсность твердой фазы образцов, тем выше прочность. Отмечается более чем трехкратная разница в показателях $\sigma_{изг}$ образцов 1 и 3, однако по мере увеличения усадки разница существенно уменьшается. Максимальное значение $\sigma_{изг}$ (в пределах 125–130 МПа) для образцов 1 и 3 достигается при усадке около 0,5 %, что характерно для температуры обжига 1200–1250 °С (см. рис. 4, а). В отличие от образцов 1 и 3 для материала образца 2 максимальное значение $\sigma_{изг} = 110$ МПа достигается при $YL = 0,6$ %.

Из аналогичной зависимости для образцов, представленных на рис 5, б, следует, что при минимальной усадке максимальные значения $\sigma_{изг}$ соответствуют образцам с минимальным содержанием ВДКС (образец 6). Однако при значениях усадки в пределах 0,25–0,30 % величины $\sigma_{изг}$ становятся близкими. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ в пределах 125–130 МПа для всех образцов, представленных на рис. 4, б, отмечаются в области значений линейной усадки в пределах 0,3–0,4 %.

Характерной особенностью рассмотренных в настоящей и предыдущей [1] статьях материалов является их достаточно высокая механическая прочность, достигаемая при незначительном уровне усадки при обжиге. Для материалов всех 6 образцов при температурах обжига, соответствующих их максимальным усадкам (0,4–0,5 %), показатели уменьшения пористости по сравнению с исходными (см. таблицу) находятся в пределах 1,2–1,6 %. Это свидетельствует о том, что высокие показатели $\sigma_{изг}$ изученных материалов достигаются при весьма низких значениях относительной степени спекания или доли спеченных пор [20, 21]. Как и в предыдущей статье [1], показатели доли спеченных пор согласно рассмотренным данным находятся в пределах 0,09–0,11.

С учетом рассмотренной зависимости в промышленной технологии крупногабаритных керамобетонных высокоглиноземистых изделий (гнездовые блоки, горелочные камни и др.) [22, 23] предусматривается их обжиг при относительно низких (1150–1200 °С) температурах. При этом усадка не превышает 0,1–0,2 %, а $\sigma_{сж}$ достигает 80–100 МПа.

С учетом данных, опубликованных в предыдущей статье [1], а также приведенных на рис. 3, а, б и рассмотренных в настоящей статье, можно предположить, что процесс образования вторичного муллита материалов на основе ВКВС композиционного состава с содержанием 5–15 % ВДКС осуществляется в интервале 1100–1400 °С при относительно небольшой (1 ч) продолжительности изотермической выдержки. При этом важную роль может играть дисперсность частиц в исходном материале. Как следует

из рис. 3, а, для образца 3 с содержанием 45 % частиц менее 1 мкм максимальное значение роста достигается после обжига при 1300 °С.

Процесс спекания, сопровождаемый низкими (до 0,5 %) усадками и значительным ростом механической прочности, ограничивается достаточно узким интервалом температур (1100–1250 °С). Спекание материала после его муллитизации проявляется только при температурах выше 1450–1500 °С.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

С целью определения влияния длительного воздействия высоких температур на свойства изученных материалов образцы-отливки всех изученных составов были подвергнуты длительному обжигу в туннельной печи ОАО «Динур» по режиму обжига динаса (около 60 ч пребывания при 1350–1400 °С). После обжига были изучены изменения их линейных размеров, открытая пористость, кажущаяся плотность и предел прочности при изгибе. Полученные результаты в виде гистограмм представлены на рис. 6–8.

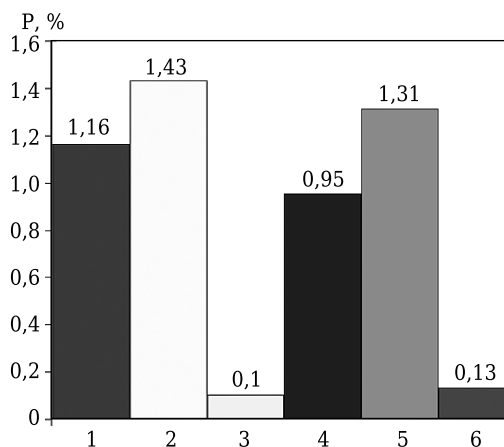


Рис. 6. Линейный рост P образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи в интервале температур 1350–1400 °С (выдержка около 60 ч)

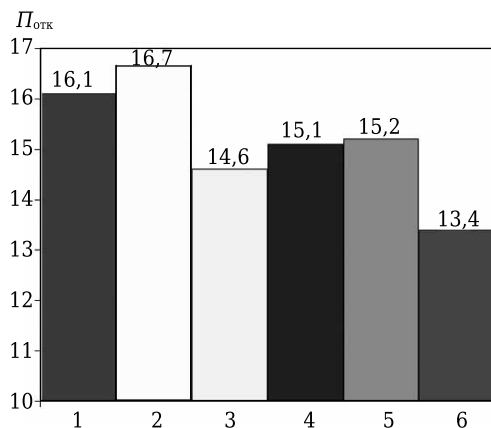


Рис. 7. Открытая пористость $P_{отк}$ образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи

Для образцов всех составов характерен определенный рост P (см. рис. 6). Между тем крайние показатели P различаются более чем на порядок. Минимальными показателями роста — 0,1 и 0,13 % характеризуются образцы с максимальной степенью дисперсности частиц и минимальным содержанием ВДКС. При этом следует отметить, что образцы этих составов по сравнению с другими и после обжига в интервале температур максимального роста характеризовались существенно меньшими его значениями (см. рис. 3, а, б).

Из сопоставления максимальных показателей роста, которые достигаются при температуре обжига образцов 1400 °С с выдержкой 1 ч (см. рис. 3, а, б), с показателями после термического старения (см. рис. 6) следует, что для процесса термического старения характерно их значительное понижение. Так, если для образцов 1, 2, 4, 5 отмечается уменьшение роста в 1,8–2,1 раза, то для образцов 3 и 6 — в 10,0 и 7,7 раза соответственно.

Из приведенных данных очевиден вывод о том, что в процессе термического старения на самой начальной его стадии достигается максимальный его рост, свидетельствующий об окончании процесса вторичного муллитобразования. В последующем наблюдается процесс спекания, сопровождающийся усадкой, которая уменьшает показатель роста образцов. При этом максимальную степень спекания проявляют образцы 3 и 6. Однако с учетом того, что для образцов других составов (1, 2, 4, 5) показатели роста в процессе муллитизации были в 2,0–2,7 раза выше, чем для образцов 3 и 6 (см. рис. 3, а, б), значения усадки в процессе длительного обжига для всех образцов оказались близкими (в пределах 0,9–1,2 %).

Следует отметить, что показатели «полной» усадки (т. е. учитывающие и компенсацию предшествующего роста для образцов всех составов после их обжига при 1600 °С, 2 ч) существенно больше (см. рис. 3, а, б), чем после длительного обжига в печи для обжига динаса.

Из рис. 7 следует, что для образцов всех партий значения $P_{отк}$ находятся в достаточно узком интервале (13,4–16,1 %). Сопоставление этих величин с показателями для исходных отливок (см. таблицу) показывает, что заметное уменьшение $P_{отк}$ после длительного обжига отмечается для образца 3 с максимальной дисперсностью (на 2,8 %) и образца 6 с минимальным содержанием ВДКС (на 1,8 %). Для образцов других составов эти показатели сопоставимы.

Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ образцов 1 и 2 после их продолжительного обжига оказалась заметно ниже исходных значений (см. таблицу). Отличие обусловлено значительным увеличением содержания в материале муллита, имеющего пониженную истинную плотность (около 3,15 г/см³). Для образца 6, характеризующегося не только пони-

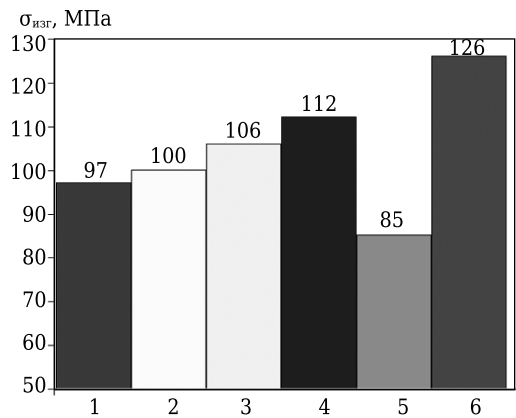


Рис. 8. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи

женным содержанием ВДКС (а соответственно, и муллита), но и заметным снижением пористости, значение $\rho_{каж}$ остается неизменным.

Предел прочности при изгибе для большинства образцов (кроме образца 5) находится в ограниченной области значений — от 97 до 126 МПа (см. рис. 8). При этом, как правило, образцам с пониженной пористостью соответствуют повышенные значения $\sigma_{изг}$. Из сопоставления этих показателей до и после обжига при различных температурах (см. рис. 4, а, б) можно отметить следующее. Для образца 6 с максимальным (126 МПа) значением $\sigma_{изг}$ эти данные практически совпадают с показателями после обжига при температурах 1200 °С и выше (см. рис. 4, б, образец 6). Для образцов 1–5 величины $\sigma_{изг}$ после длительного обжига (см. рис. 8) близки или превышают эти значения после обжига при 1400–1600 °С (см. рис. 4, а, б).

Из приведенных и проанализированных данных можно сделать вывод, что длительное воздействие температур 1350–1400 °С не оказывает негативного влияния на свойства изученных материалов. При рассмотрении вопроса о воздействии длительности службы огнеупоров следует отметить, что независимо от вида огнеупорных заполнителей термомеханические свойства и эксплуатационные характеристики как формованных, так и неформованных огнеупоров преимущественно определяются свойствами матричной системы [24], формирующейся в данном случае на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС). После обжига изделий или продолжительной высокотемпературной службы бетонов весь свободный кремнезем в составе матрицы связывается в муллит.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в публикациях [4, 5, с. 225], образцы композиционного состава (90 % боксита + 10 % ВДКС) после обжига при 1500 °С характеризуются массовым содержанием муллита 63,6 %; корунда 31,6 % и 4,8 % составляют другие фазы

(стекло, тиалит и др.). С учетом существенной разницы показателей истинной плотности муллита и корунда объемное содержание их в таком материале составляет 68 и 26 % соответственно. Таким образом, содержание муллита в матричной системе бокситовых керамобетонов многократно (в 7–8 раз) превышает его содержание в заполнителе.

Известно, что образовавшийся в боксите вторичный муллит имеет кристаллы остроконечной формы, что существенно увеличивает термостойкость огнеупоров [5, 6]. Благодаря этому, например, муллитокорундовые огнеупоры МКТП-85 по сравнению с аналогами отличаются меньшей пористостью, значительно (в 2–3 раза) большими прочностью и термостойкостью [23]. В результате достигается их повышенная стойкость в службе. С точки зрения эксплуатации и службы футеровки на основе этих огнеупоров исключительно важным является тот факт, что в процессе службы свойства материалов только улучшаются. При исследовании изделий двух типоразмеров (ТВ 1 и ТВ 2) после 6 мес их эксплуатации в туннельных печах ОАО «Комбинат «Магнезит» было установлено, что термостойкость изделий увеличилась с 12 до 23 теплосмен, прочность повысилась в 1,5 раза, при этом размеры изделий не изменились

(высокое объемопостоянство) [23]. При этом максимальная температура их службы, по всей видимости, достигала 1600 °С.

Таким образом, изучено влияние температуры обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава из высокоглиноземистого боксита (85–95 %) и высокодисперсного кварцевого стекла (5–15 %). Составы исходных образцов различались не только соотношением компонентов, но и дисперсностью частиц твердой фазы.

В зависимости от температуры обжига установлены три характерные области. Для температурного интервала 900–1200 °С характерно обычное спекание, сопровождающееся незначительной (0,4–0,5 %) усадкой. В области 1200–1450 °С отмечается значительный (1,0–2,5 %) рост образцов, обусловленный муллитизацией. Спекание замуллитизированного материала сопровождается усадкой, характерной для температур, превышающих 1450 °С. Изучено влияние продолжительной термообработки образцов, которая не привела к существенному изменению свойств материала.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **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. — С. 50–57.
2. **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. — С. 16–23.
3. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.
- Dobrodon, D. A.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.
4. **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.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
6. **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.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС и керамобетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Я. Ю. Пивинский [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 8. — С. 34–39.

- Pivinskii, Yu. E.** Nanoparticles and their effective use in the technology of highly concentrated binding suspensions (HCBS) and refractory castables. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, Ya. Yu. Pivinskii [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 309–313.

8. Керамика из высокоогнеупорных окислов / под ред. Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

9. **Marek, P.** Синтез муллита золь-гель способом / P. Marek, O. Mainsz // Sklo i ceramic. — 2001. — Vol. 52, № 6. — С. 30–33.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

- Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum – very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 25–31.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.

- Pivinskii, Yu. E.** Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic

concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

Pivinskii, Yu. E. Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 12. — С. 11–16.

Pivinskii, Yu. E. Thinning. Plastifying and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 419–423.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Thinning, plastifying and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Технологические особенности получения спеченной керамики на основе ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. С. Орданьян [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2004. — № 1. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. A technology for preparing sintered ceramics based on bauxite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. S. Ordanyan [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 124–130.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС муллита - высокодисперсная ВКВС кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов, Д. А. Добродон // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1997. — № 1. — С. 2–6.

Pivinskii, Yu. E. Materials using high - alumina bonding slurries, properties of blended mullite - fine - ground fused silica binders / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov, D. A. Dobrodon // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1997. — Vol. 38, № 11/12. — P. 409–413.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 1. Система плавленный кварц - глинозем / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2000. — № 7. — С. 18–23.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 1. Molten quartz - alumina system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2000. — Vol. 41, № 7/8. — P. 228–232.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 2. Система плавленный кварц - боксит / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2000. — № 8. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 2. Molten quartz - bauxite system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2000. — Vol. 41, № 7/8. — P. 274–280.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 3. Система плавный кварц - электроплавный корунд / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2001. — № 9. — С. 42–46.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 3. Molten quartz - electrofused corundum system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2001. — Vol. 42, № 9/10. — P. 326–330.

20. **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. — № 6. — С. 47–55.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material porosity and strength / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–302.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of the process of centrifugal forming / Yu. E. Pivinskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.

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

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

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

24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 12. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. A study of components of the binding (matrix) system of new refractories. Part 1. Components and general characteristics of binding system / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 548–552. ■

Получено 26.08.15

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