

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), П. В. Дякин<sup>2</sup>, А. Ю. Колобов<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.2.046.512:66.046.44

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева\*

Приведены результаты исследования влияния щелочных добавок на основе диспергированной силикат-глыбы (метасиликат натрия) на спекание и кристобалитизацию образцов кварцевой керамики в режиме неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре. В зависимости от содержания добавки разница в начальной температуре спекания достигала 300 °С, а для процесса начальной стадии кристобалитизации — 400 °С.

**Ключевые слова:** ВКВС, плавленный кварц, силикат-глыба, тепловое расширение, усадка, скорость нагрева, УХАКС-материалы.

В предыдущих статьях настоящей серии [1–5] было показано, что в отличие от кварцевой керамики на основе высокочистого кварцевого стекла аналогичные материалы, полученные на основе плавленного кварца и характеризующиеся повышенным содержанием примесей, отличаются пониженной устойчивостью к кристобалитизации. Важное значение в этом процессе имеют и технологические факторы. Если при получении технической кварцевой керамики мокрое измельчение кварцевого стекла осуществляют в шаровых мельницах, футерованных плавленным кварцем, а в качестве мелющих тел применяют стержни из прозрачного кварцевого стекла, то при получении ВКВС на основе плавленного кварца в производстве огнеупоров используют футеровочные материалы и мелющие тела высокоглиноземистого состава (75–80 %  $Al_2O_3$ ) с существенным содержанием стеклофазы сложного состава ( $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$  и др.) [1, 6, 7]. Намол мелющих тел и футеровки может достигать 0,5–1,0 % (в зависимости от состава и стадии износа мелющих тел). Кроме того, если в производстве кварцевой керамики при помолле применяют дистиллированную воду, то в производстве

кварцевых огнеупоров — преимущественно водопроводную, характеризующуюся непостоянными рН и содержанием примесей. Вследствие этого содержание  $SiO_2$  в сталеразливочных огнеупорах может снижаться до 98,5–99,0 %. В исходном плавленном кварце его количество достигает 99,5 % [1, 2, 7, 8].

Между тем применительно к технологии производства и эксплуатации огнеупоров весьма актуальным является вопрос о кинетике их кристобалитизации в процессе высокотемпературной службы ввиду того, что из всех модификаций кремнезема кристобалит является наиболее огнеупорным и химически стойким [1, 2, 7–9]. В технологии кварцевых огнеупоров, предусматривающей их обжиг, сопутствующий процесс кристобалитизации нежелателен. В различных вариантах безобжиговой технологии [1, 7, 8, 10–12], исключающих предварительную термообработку изделий, процесс кристобалитизации протекает при их высокотемпературной эксплуатации. При этом все варианты такой технологии предусматривают введение незначительных добавок или растворов жидкого стекла.

При получении подобных материалов, упрочняемых посредством химического активирования контактных связей с реализацией механизма «холодного спекания» [13] (УХАКС-материалы), особенность использования жидких стекол для УХАКС-упрочнения состоит в том, что в данном случае они используются преимущественно в качестве щелочного компонента, определяющего механизм растворения  $SiO_2$ -содержащих материалов с последующей конденсацией образующегося порового раствора [13, 18].

\* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–7 в № 1, 3, 4, 6, 7 и 9 за 2015 г.



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

Применительно к получению безобжиговых кварцевых огнеупоров, как это будет показано в заключительной статье настоящей серии, перспективным представляется способ их упрочнения введением в исходную формовочную систему оптимальной добавки (0,5–1,0 %) порошка силикат-глыбы (дисперсный силикат натрия) с последующими формованием и сушкой. Режим сушки должен обеспечивать растворение в поровом объеме материала частиц метасиликата натрия, а соответственно, и SiO<sub>2</sub> на контактах частиц полуфабриката с последующей полимеризацией порового раствора, что сопровождается достижением требуемой механической прочности изделий.

В связи с изложенным в настоящем исследовании в качестве щелочной добавки при получении образцов кварцевой керамики применяли сухомолотый полидисперсный порошок силикат-глыбы ( $d_{max} = 100$  мкм) [18, 19]. Порошок характеризовался силикатным модулем  $n(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}, \text{ мол.}) = 3,0$ , что без учета примесей соответствует содержанию в нем около 75 % SiO<sub>2</sub> и 25 % Na<sub>2</sub>O [20, 21]. Водорастворимые добавки силикат-глыбы в количестве 0,1, 0,25, 1,0 и 2,0 % в увлажненном состоянии вводили в состав исходной ВКВС плавленного кварца плотностью 1,90 г/см<sup>3</sup> (содержание частиц <5 мкм ~30 %, >63 мкм ~15 %), полученной в промышленной мельнице [1, 4, 7], и подвергали кратковременному (10–15 мин) механическому перемешиванию с последующим формованием образцов шликерным литьем. Введение добавок силикат-глыбы сопровождалось повышением pH суспензии от 6,5 до 11,0–11,5, что приводило к существенному росту растворимости твердой фазы ВКВС в щелочной среде. Это сопровождалось увеличением содержания наночастиц и повышением прочности материала [7, 9]. Отливки на протяжении 1 сут подвергали комнатной сушке, а затем несколько часов при 110 °С. При таких условиях подготовки литейных систем и сушки образцов достигается растворение порошка силикат-глыбы. Как исходные (без добавки), так и образцы с добавками силикат-глыбы характеризовались открытой пористостью 11–12 % и кажущейся плотностью 1,92–1,95 г/см<sup>3</sup>. При этом показатели предела прочности при изгибе образцов, содержащих добавки, по сравнению с исходными увеличивались от 2,5 до 14 и 18 МПа с добавками 1,0 и 2,0 % силикат-глыбы соответственно.

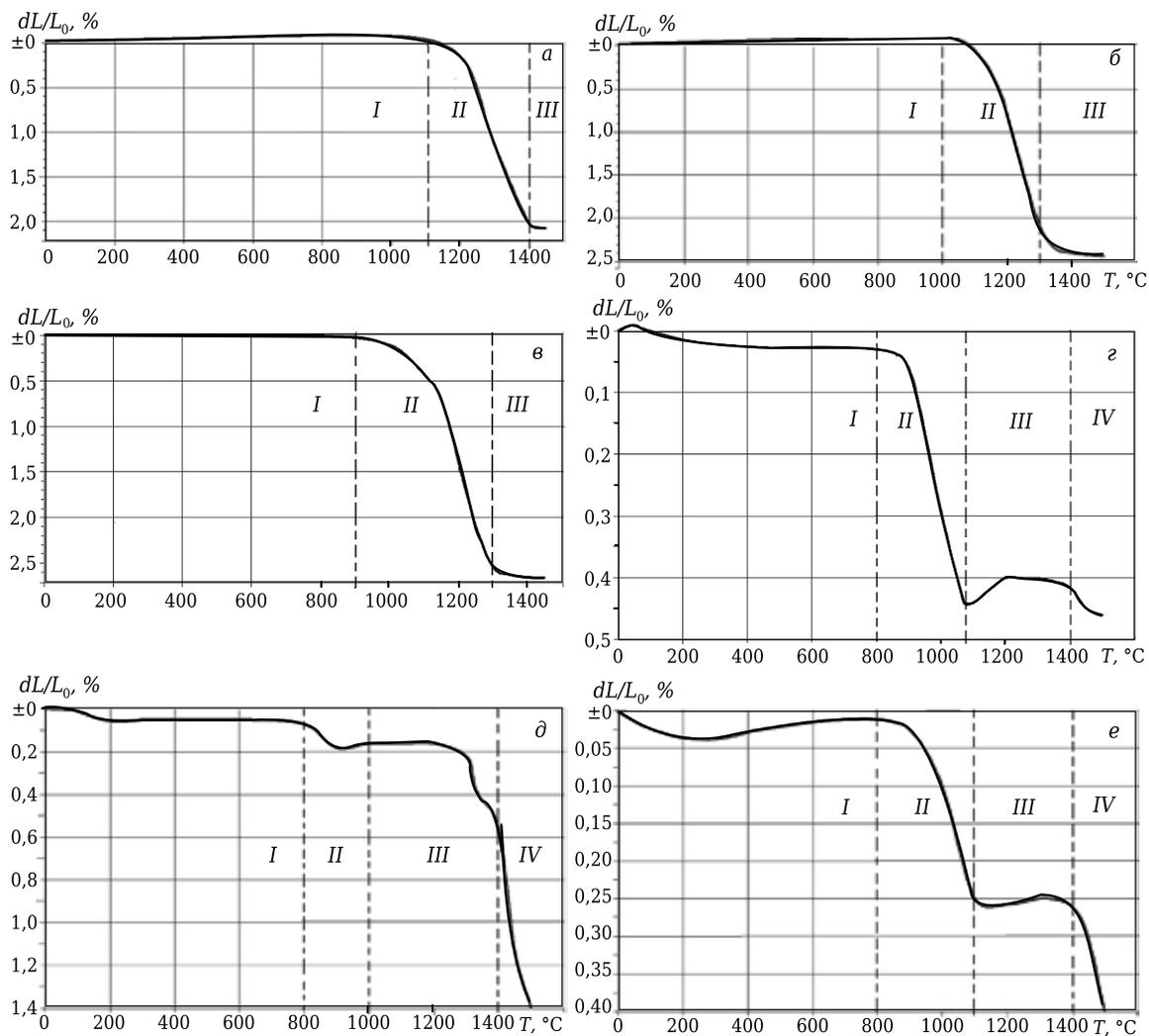
Известно, что щелочные оксиды даже при незначительном их содержании ускоряют процесс кристаллитизации кварцевого стекла и в еще большей степени кварцевой керамики [1–3, 6–9]. При указанных значениях добавок силикат-глыбы (0,1–2,0 %) содержание Na<sub>2</sub>O в опытных образцах составило 0,025, 0,062, 0,25 и 0,5 %. Основная доля твердой фазы добавки представлена высокоактивным (нанодисперсным) аморфным гидратированным кремнеземом SiO<sub>2</sub>·*m*H<sub>2</sub>O. Его содержание в зависимости от массы добавки

составляло 0,075–1,5 %. Как и в предыдущих статьях [22, 23], неизотермический нагрев опытных образцов в интервале 20–1500 °С осуществляли в высокотемпературном dilatометре марки NETZSCH DIL 402 C со скоростью нагрева 5 °С/мин, в отдельных опытах 10 °С/мин.

Характер зависимости относительного изменения линейных размеров изученных образцов в процессе их неизотермического нагрева в интервале 20–1500 °С показан на рис. 1. Сопоставительный анализ представленных данных свидетельствует о кардинальном различии характера кривых для образцов разного состава, в особенности в интервале 900–1000 °С. Из рис. 1, а следует, что заметная линейная усадка (на уровне 0,02 %) исходного материала (без добавок) фиксируется при температуре нагрева 1100 °С. При ее повышении до 1200, 1250, 1350 и 1400 °С значения усадки увеличиваются до 0,16, 0,50, 1,17 и 2,06 % соответственно. При этом если в интервале 1250–1350 °С отмечается практически прямолинейная зависимость роста усадки, то при дальнейшем нагреве скорость спекания существенно замедляется, а при 1430 °С усадка и вовсе прекращается, что свидетельствует о нарастающем влиянии процесса кристаллитизации материала. Последний характеризуется максимальной интенсивностью в интервале 1400–1500 °С.

Введение даже незначительной щелочной добавки (0,1 % по общей массе, или 0,025 % в пересчете на Na<sub>2</sub>O) уже приводит к существенному изменению изучаемой зависимости, что следует из рис. 1, б. В этом случае отмечается значительно большая степень спекания в области сопоставимых температур нагрева. Так, из сопоставления рис. 1, а и б следует, что показатели усадки в интервале 1100–1200 °С у образца, содержащего 0,1 % добавки, в 6,0–6,5 раза выше, чем у исходного. При этом характерно существенное понижение температуры процесса интенсивной кристаллитизации материала. В этом случае значительно расширяется прямолинейный участок кривой, свидетельствующий об отсутствии спекания или усадки вследствие кристаллитизации: интервал температур кристаллитизации материала с добавкой 1350–1500 °С, материала без добавки 1430–1500 °С (см. рис. 1, а).

Увеличение содержания добавки до 0,25 % (0,062 % Na<sub>2</sub>O) сопровождается еще более значительным понижением температур спекания и интенсивной кристаллитизацией (см. рис. 1, в). В этом случае уже при температуре неизотермического нагрева 1000 °С наблюдается заметная усадка (0,1 %), которая при 1250 °С достигает 2,1 %. Замедление спекания, свидетельствующее о начальной стадии кристаллитизации, отмечается уже в интервале 1250–1300 °С. Область температур интенсивной кристаллитизации при этом повышается на 200 °С (1300–1500 °С). В качестве примера, иллюстрирующего эффект



**Рис. 1.** Зависимости относительного изменения линейных размеров высушенных образцов кварцевой керамики без добавки (а) и с добавкой 0,1 (б), 0,25 (в), 1,0 (г) и 2,0 % (д, е) силикат-глыбы от температуры неизо термического нагрева при скорости ее повышения 5 (а–д) и 10 °С/мин (е): I, II, III — области температур линейного расширения (I), преобладающей усадки (II) и кристобалитизации (III); IV — спекание закристобалитизированного материала

интенсификации процесса спекания за счет введения добавок, следует отметить, что показатель усадки, равный 1 %, у образцов исходного и с добавкой 0,1 и 0,25 % достигается при температурах неизо термического нагрева 1280, 1230 и 1170 °С соответственно (см. рис. 1, а–в).

Из рис. 1, г следует, что характер относительного изменения размеров образца, содержащего добавку 1,0 % (или 0,25 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), по сравнению с рассмотренным на рис. 1, в кардинально изменяется. Если у образцов предыдущих составов максимальные значения линейной усадки составляли 2,0–2,8 %, то у образца с добавкой 1,0 % линейная усадка достигается уже при температуре нагрева 1070 °С и составляет только 0,45 %. Для образца этого состава характерно значительное понижение температуры начальной стадии спекания. При нагреве до 900 °С отмечается заметная усадка (0,04 %), которая при 1000 °С увеличивается до

0,27 %. Замедление и даже прекращение процесса спекания при повышении температуры до 1100 °С обусловлено начальной стадией относительно низкотемпературной кристобалитизации материала. Процесс кристобалитизации образца этого состава характеризуется еще более широким температурным интервалом (1100–1480 °С). При этом в интервале 1480–1500 °С зафиксирована незначительная усадка (~0,03 %), свидетельствующая о начальной стадии спекания предварительно закристобалитизированного материала. Следует отметить при этом, что у образцов исходного и с добавкой 0,1 и 0,25 % (см. рис. 1, а–в) отмеченная конечная стадия спекания материала (усадка) практически отсутствует. Это, по всей видимости, объясняется проявлением эффекта жидкофазного спекания, который обусловлен флюсующим действием  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержание которого в данном случае значительно выше, чем у образцов с добавкой

0,1 и 0,25 %. Увеличение добавки силикат-глыбы до 2 % ( $\text{Na}_2\text{O}$  до 0,5 %) приводит к эффекту низкотемпературной кристобалитизации материала.

Из рис. 1, д следует, что после незначительной (0,10–0,15 %) усадки при нагреве в интервале 850–1000 °С в достаточно широком диапазоне 1000–1200 °С характерно плато. Это свидетельствует об отсутствии процесса спекания или усадки вследствие достаточно интенсивной кристобалитизации материала в этом относительно низкотемпературном интервале температур. В области 1200–1400 °С отмечается как процесс образования кристобалита, так и спекание частично закристиобалитизированного материала. Интенсивное спекание характерно для интервала 1400–1500 °С. Если при повышении температуры с 1300 до 1400 °С усадка увеличивается на 0,33 %, то повышение температуры нагрева с 1400 до 1500 °С сопровождается ростом усадки до 0,85 %, т. е. она увеличивается в 2,5 раза. Это свидетельствует о жидкофазном спекании материала с преобладающим (~90 %) содержанием кристобалита.

Следует учитывать, что на процесс как спекания (усадка), так и кристобалитизации кроме фактора температуры неизотермического нагрева значительно влияет скорость нагрева. В качестве примера на рис. 1, е показана изучаемая зависимость для образца с добавкой 2,0 % силикат-глыбы при скорости изотермического нагрева 10 °С/мин, т. е. в 2 раза большей, чем в предыдущих опытах. По сравнению с аналогичной зависимостью для образца этого же состава со скоростью нагрева 5 °С/мин (см. рис. 1, д) в данном случае продолжительность пребывания образца в области «активных» температур (900–1500 °С) при увеличении скорости до 10 °С/мин уменьшена в 2 раза (с 2 до 1 ч). Заметная усадка для образцов с большей и меньшей скоростью нагрева отмечается при 900 °С (0,18 %) и 1000 °С (0,08 %) соответственно. Если при меньшей скорости нагрева (см. рис. 1, д) в интервале 1000–1200 °С усадка вследствие протекающего процесса кристобалитизации отсутствует, то при повышенной скорости подъема температуры (см. рис. 1, е) при 1100 °С усадка существенна. Процесс интенсивной кристобалитизации в последнем случае сдвигается в область 1100–1400 °С (см. рис. 1, е, область III). Процесс спекания закристиобалитизированного материала в обоих случаях протекает в интервале 1400–1500 °С (см. рис. 1, д, е, интервал IV). При этом следует отметить, что максимальное значение усадки образца с повышенной скоростью нагрева более чем в 3 раза ниже, чем у аналогичного образца с меньшей скоростью нагрева (0,45 и 1,44 %) соответственно.

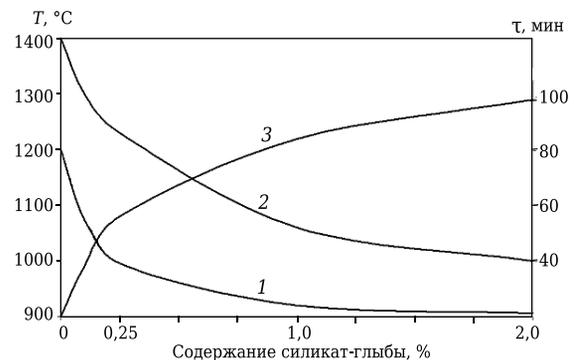
Как следует из рис. 1, а–е для образцов всех составов характерными являются существенно различающиеся интервалы температур, соответствующие преимущественному спеканию (II) и кристобалитизации (III). Для образцов с повышенным содержанием добавки (см. рис. 1, г–е) харак-

терен дополнительный интервал IV (1400–1500 °С), соответствующий спеканию предварительно закристиобалитизированного материала.

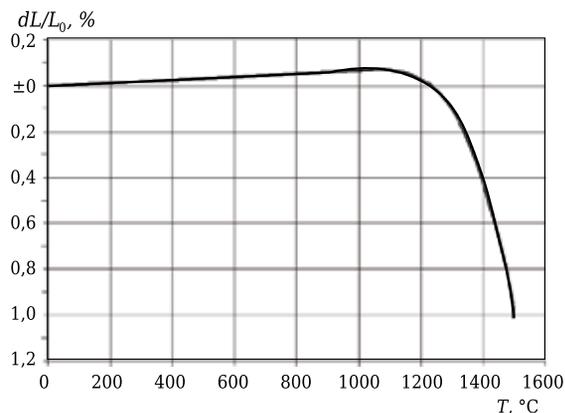
Исходя из данных, показанных на рис. 1, а–д, на рис. 2 показана зависимость температур начальных стадий как спекания (усадка ~0,1 %), так и кристобалитизации от содержания в исходном материале добавки силикат-глыбы. Из рис. 2 следует, что разница в значениях начальной температуры спекания у образцов без добавки и с ее максимальным содержанием достигает 300 °С (кривая 1). Еще большая разница (400 °С) характерна для процесса начальной стадии кристобалитизации (кривая 2).

При рассмотрении механизма и кинетики кристобалитизации на основании рассмотренных данных следует учитывать также факт продолжительности  $\tau$  пребывания образцов в процессе неизотермического нагрева с постоянной скоростью в области температур кристаллизации. При этом этот временной период (в минутах) определяется как  $\tau = (1500 \text{ °С} - T_{\text{н.к}}) / 5$ , где  $T_{\text{н.к}}$  — температура начальной стадии кристобалитизации. Как следует из рис. 2 (кривая 3) разница в значениях  $\tau$  для крайних составов (исходный и с добавкой 2 %) достигает 80 мин (различие в 5 раз).

На рис. 3 показано влияние температуры неизотермического нагрева на ТКЛР и усадку (деформацию) исходного (монокристаллического) плавленного кварца производства ОАО «Динур» — как исходного материала для производства кварцевых огнеупоров [2, 4, 7, 24]. Вплоть до температуры 1100 °С отмечается непрерывный и относительно равномерный рост размеров образца. При этом при температуре нагрева 600 °С изменение длины составляет 0,03 %, а при 1000 °С — 0,06 %, что близко к значению ТКЛР прозрачного кварцевого стекла [8, 9]. Повышение температуры нагрева с 1100 до 1200 °С сопровождается незначительным (~0,02 %) уменьшением размера образца. По мере повышения температуры в интервалах 1200–1300, 1300–1400 и 1400–1500 °С относи-



**Рис. 2.** Влияние содержания добавки силикат-глыбы на показатели начальной температуры  $T$  спекания (1), кристобалитизации (2) и продолжительности  $\tau$  пребывания образцов в области температур кристобалитизации в процессе их неизотермического нагрева (3)



**Рис. 3.** Зависимость относительного изменения линейных размеров образца монолитного плавленного кварца от температуры неизотермического нагрева при скорости ее повышения 5 °C/мин

тельное уменьшение размеров образца составляет 0,12, 0,32 и 0,58 % соответственно. Общий показатель уменьшения размеров составляет при этом 1,02 %. В отличие от аналогичных данных для образцов кварцевой керамики (см. рис. 1, а–е) уменьшение размера образца плавленного кварца обусловлено не проявлением усадки при спекании, а пластической деформацией, которая зависит от вязкости плавленного кварца в различных интервалах температур [4, 9].

Известно, что процесс кристобалитизации первоначально проявляется на поверхности и возрастает с увеличением поверхности раздела фаз [7–9]. В этой связи отмечается фундаментальная разница в кинетике этого процесса в образцах пористой керамики и относительно монолитного плавленного кварца. Если у образца исходной кварцевой керамики (см. рис. 1, а) выше 1350 °C скорость усадки резко замедляется, а затем (после 1420 °C) и вовсе прекращается вследствие процесса объемной кристобалитизации, то для исходного (монолитного) плавленного кварца по мере роста температуры скорость деформации (или усадки) увеличивается. Так, согласно рис. 3 степень усадки образца в интервале 1400–1500 °C почти в 2 раза выше, чем в предшествующем (1300–1400 °C). Такая закономерность вполне объяснима, исходя из известных данных о температурной зависимости вязкости различных видов прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла [7–9]. В процессе неизотермического нагрева до 1500 °C на образце плавленного кварца отмечена только незначительная поверхностная кристобалитизация, которая не оказывает заметного влияния на ТКЛР материала. При сопоставлении кристобалитизации исходного плавленного кварца и керамики на его основе следует учитывать, что последняя вследствие наработки «технологических» примесей [7, 8] характеризуется повышенной кристобалитизационной способностью [6–8].

Из сопоставления данных по тепловому расширению плавленного кварца и образцов кварце-

вой керамики всех изученных составов в интервале до 1000 °C очевидна существенная разница в показателях ТКЛР в этом диапазоне температур. Так, если для плавленного кварца расширение при нагреве до 1000 °C составляет 0,06 % (см. рис. 3), то для образца кварцевой керамики исходного состава это значение в 2 раза ниже — 0,03 % (см. рис. 1, а). У образцов с добавками 0,1 и 0,25 % расширение в интервале 800–1000 °C практически отсутствует (см. рис. 1, б, в), а с увеличением количества добавки до 1,0 и 2,0 % (см. рис. 1, г, д) в интервале 700–800 °C отмечается заметное уменьшение размеров (0,02 и 0,05 %).

Рассмотренное anomальное поведение образцов керамики обусловлено, по всей видимости, тем, что dilatометрические исследования были проведены на высушенных образцах с различным содержанием химически связанной воды. Массовое, а соответственно, и объемное содержание воды, определяемое потерями при прокаливании  $m_n$ , зависит от состава образцов. Если у исходных образцов значение  $m_n$  составляло 0,19 %, то при содержании добавки 0,1, 0,25, 1,0 и 2,0 % эти показатели увеличивались до 0,22, 0,26, 0,35 и 0,61 % соответственно. Характерно, что в процессе длительного хранения предварительно высушенных образцов при условии естественной относительной влажности воздуха их гигроскопическая влажность составила от 0,14 % (исходные образцы) до 0,42 % (образцы с добавкой 2,0 %).

По нашему предположению, в процессе неизотермического нагрева при изучении теплового расширения образцов, содержащих определенную долю химически связанной воды, постепенно протекает процесс их дегидратации, сопровождаемый незначительной усадкой. Количественный показатель последней зависит от объемного содержания связанной воды. Поэтому усадка в различной степени не только компенсирует эффект теплового расширения образцов, но и проявляется в заметном уменьшении размера образцов в интервале до 700–1000 °C (см. рис. 1, г, д).

Показатель содержания химически связанной жидкости, определяемый термообработкой материала при 1000 °C, преимущественно зависит от дисперсности твердой фазы ВКВС. В результате исследований ВКВС плавленного кварца с различными дисперсностью и содержанием коллоидного компонента на основании сопоставления данных потерь при прокаливании и удельной поверхности частиц твердой фазы ВКВС сделан вывод о том, что во всех изученных случаях 1 м<sup>2</sup> поверхности связывает примерно 0,45 мг воды, что соответствует толщине слоя связанной жидкости около 0,5 нм (2 мономолекулярных слоя) [8, 25].

Существенный рост показателей  $m_n$  образцов с добавками порошка метасиликата натрия обусловлен тем, что материал вводимой добавки характеризуется многократно большим показателем содержания химически связанной воды

по сравнению с кварцевым стеклом, характеризующимся низкой гидратируемостью.

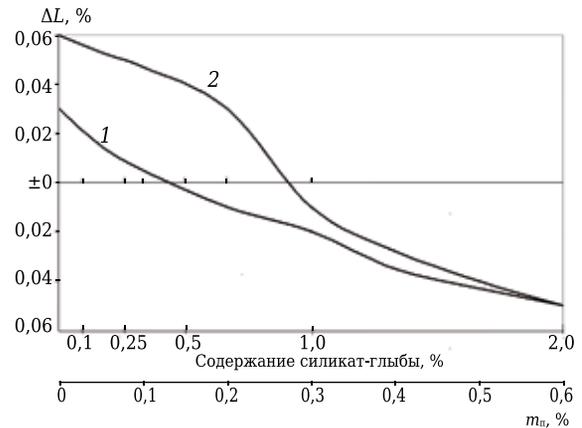
На рис. 4 показано влияние содержания добавки порошка силикат-глыбы и химически связанной жидкости  $m_n$  в высушенных образцах кварцевой керамики на показатели их линейного расширения или усадки в процессе неизо термического нагрева до 1000 °С. По сравнению с  $\Delta L$  плавленного кварца (0,06 %, см. рис. 4, кривая 2) этот показатель у высушенного исходного образца ( $m_n = 0,19$  %) снижается в 2 раза, а у образца с  $m_n = 0,26$  % отмечается нулевое расширение. В образцах с  $m_n$  0,35 и 0,61 % и добавкой 1,0 и 2,0 % наблюдается заметное уменьшение размеров, свидетельствующее о том, что в процессе нагрева, сопровождаемого дегидратацией, происходит усадка, которая по показателю выше значения его теплового расширения. Из рис. 4 следует, что у образцов этих составов с учетом компенсации теплового расширения усадка составляет 0,08 и 0,1 % соответственно.

Как следует из рис. 1, *з-е*, характерной особенностью поведения образцов с содержанием добавки 1,0 и 2,0 % является заметное уменьшение их размеров (на 0,02–0,05 %) при повышении температуры от 100 до 300 °С. При последующем росте температуры до 700–800 °С размеры образцов или не изменяются (см. рис. 1, *д, е*), или уменьшаются незначительно (см. рис. 1, *з*). Наличие аномального интервала температур (100–300 °С) в данном случае обусловлено тем, что содержание гидратной воды в воздушно-сухой пленке жидкого стекла составляет 20–30 мас. %. Гидратная вода образует сольватные оболочки вокруг катионов и прослойки между силикатными фрагментами. В процессе дополнительной сушки (100–150 °С) за счет удаления гидратной воды образуются более прочные силоксановые связи Si–O–Si. При этом связанная вода удаляется многоступенчатыми фазами при температурах вплоть до 300–350 °С. Этот процесс сопровождается анионной поликонденсацией, называемой обычно полимеризацией [8, 20, 21].

Экспериментальные данные по тепловому расширению образцов всех исследованных в настоящей статье составов после их высокотемпе-

#### Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 311–317.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.



**Рис. 4.** Влияние содержания добавки силикат-глыбы (1) и химически связанной жидкости  $m_n$  (2) в высушенных образцах кварцевой керамики различного состава на изменение линейных размеров  $\Delta L$  в процессе их неизо термического нагрева до 800–1000 °С

ратурного неизо термического обжига в dilatометре (см. рис. 1, *а-е*) и их фазовый состав будут рассмотрены в следующей статье.

Таким образом, при помощи высокотемпературного dilatометра изучено влияние щелочных добавок на основе диспергированной натриевой силикат-глыбы на спекание и кристобалитизацию образцов кварцевой керамики в режиме неизо термического нагрева в интервале 20–1500 °С при его скорости 5 °С/мин. На кривых зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры нагрева выделены три характерных интервала, соответствующих области температур линейного расширения, преобладающей усадки и кристобалитизации. Для образцов с добавками 1,0 и 2,0 % характерна еще и конечная (четвертая) стадия, соответствующая спеканию закристиобалитизованного материала. В зависимости от содержания добавки (от 0 до 2,0 %) разница в начальной температуре спекания образцов без добавки и с максимальным ее содержанием достигает 300 °С, а для процесса начальной стадии кристобалитизации — 400 °С.

(Продолжение следует)

4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизо-
5. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Guvartz steel-pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формирования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of centrifugal casting / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.

термического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 4. Study of isothermal and nonisothermal sintering kinetics / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 172–179.

5. **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. 296–303.

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

7. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. В 3 т. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

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

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

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

11. **Пивинский, Ю. Е.** Безобжиговые кварцевые стаканы для разлива стали / Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 1. — С. 39–43.

**Pivinskii, Yu. E.** Unfired quartz nozzles for teeming of steel / Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan, S. G. Semikova [et al.] // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 1. — P. 39–43.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка и внедрение в производство, служба безобжиговых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.

**Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction into production and service of unfired quartz refractories / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina, F. S. Kaplan // Refractories and Industrial Ceramics. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.

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

14. **Пивинский, Ю. Е.** Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.

**Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1. — P. 102–111.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Получение безобжиговых керамических материалов путем упрочнения химическим активированием контактных связей / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, Р. Я. Попильский // Огнеупоры. — 1981. — № 4. — С. 50–56.

**Pivinskii, Yu. E.** Production of unfired ceramic materials by strengthening with chemical activation of the

contact bonds / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevz, R. Ya. Popil'skii // Refractories. — 1981. — Vol. 22, № 3. — P. 234–241.

16. **Пивинский, Ю. Е.** О механизме твердения керамических вяжущих / Ю. Е. Пивинский // Журнал прикладной химии. — 1981. — № 8. — С. 1702–1708.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Основные принципы получения жаростойких керамических вяжущих / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1981. — № 9. — С. 1706–1710.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Упрочнение безобжиговых керамических материалов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, Р. Я. Попильский // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1983. — Т. 19, № 2. — С. 317–320.

19. **Пивинский, Ю. Е.** О некоторых закономерностях упрочнения безобжиговых керамических материалов посредством химического активирования контактных связей / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1983. — № 9. — С. 13–17.

**Pivinskii, Yu. E.** Some rules for strengthening unfired ceramic materials by chemical activation of the contact bonds / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1983. — Vol. 24, № 9. — P. 446–452.

20. **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.** Thinnign, plastifying and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 56, № 1. — P. 12–18.

21. **Корнеев, В. И.** Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. Д. Данилов. — СПб. : Стройиздат СПб., 1996. — 216 с.

22. **Брыков, А. С.** Водные силикатные и кремнеземодержащие системы / А. С. Брыков. — СПб. : СПбГТИ (ТУ), 2005. — 27 с.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 16–24.

24. **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.

25. **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 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.

26. **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. ■

Получено 14. 11.15

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