

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 666.762.11.046.4

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава\*<sup>1</sup>

Изучен процесс спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава в системе боксит – высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС), а также с добавками огнеупорной глины. Характер процесса спекания и муллитизации в значительной степени определяется содержанием SiO<sub>2</sub> в исходном составе (ВДКС + глина). Дилатометрическими исследованиями предварительно обожженных при 1600 °С образцов установлено, что значения их теплового расширения в области 20–1000 °С в зависимости от состава находятся в пределах 0,5–0,6 %, что близко или сопоставимо с аналогичными данными для чистого муллита.

**Ключевые слова:** боксит, корунд, муллит, муллитизация, ВКВС, ВДКС, огнеупорная глина, спекание, тепловое расширение.

**З**начительный практический интерес к разработке, производству и применению различных огнеупорных и керамических материалов муллитового и муллитсодержащих составов в немалой степени обусловлен их повышенной термостойкостью. Последняя в преобладающей степени определяется относительно низким тепловым расширением муллита [1–7]. По различным литературным данным, показатель теплового линейного расширения муллита и материалов на его основе при 1000 °С колеблется в пределах 0,39–0,60 %. По сравнению с широко применяемыми материалами на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO тепловое расширение муллита ниже почти в 2 и 3 раза соответственно.

Следует отметить существенный разброс данных о температурном коэффициенте термического расширения (ТКЛР), приводимых в различных литературных источниках. Так, в монографии [1, с. 95] для муллитовых и муллитокорундовых материалов (85–95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при-

водятся ТКЛР (α) в области 25–1000 °С — 5,06·10<sup>-6</sup> и 7,91·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup> соответственно. В работе [2] для муллитовой керамики в том же интервале температур α составляет от 4,5·10<sup>-6</sup> до 5,5·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>. Согласно [3], значения α для муллитовой и корундовой керамики в том же интервале температур 5,3·10<sup>-6</sup> и 8,8·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>. Такие же значения α приводятся в современной учебной литературе [4, 5]. В справочнике [6] указываются различные значения α для огнеупоров из плавленого муллита (6,0·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>) и муллитизированного сырья (5,0·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>). Таким образом, из приведенных данных следует, что показатель ТКЛР или эквивалентное относительное линейное тепловое расширение (ТР) материалов муллитового состава при 1000 °С находится преимущественно в пределах от 0,45 до 0,55 % [1–7].

Достаточно широкий интервал приводимых в литературе данных теплового расширения муллита обусловлен наличием примесей (стеклофазы), а в ряде случаев — и технологией производства. В частности, в работе [8] применительно к изготовлению огнеупорных труб для разлива стали на основе муллита были изучены три метода формования: изостатическое прессование, экструзия и набивка посредством пневматического трамбования. Было установлено, что показатель ТР при 1000 °С для материалов, полученных указанными методами, составляет 0,40, 0,39 и 0,44 % соответственно.

\*<sup>1</sup> Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4 и 5 — в № 2 и 4 за 2016 г.



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

В настоящей работе с учетом результатов, опубликованных в предыдущих статьях серии [9–13], поставлена задача изучения влияния температуры неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре на процесс спекания и муллитобразования, а также на показатели теплового линейного расширения материалов, полученных на основе высокоглиноземистых ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС), в том числе с добавками огнеупорной глины.

**ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА**

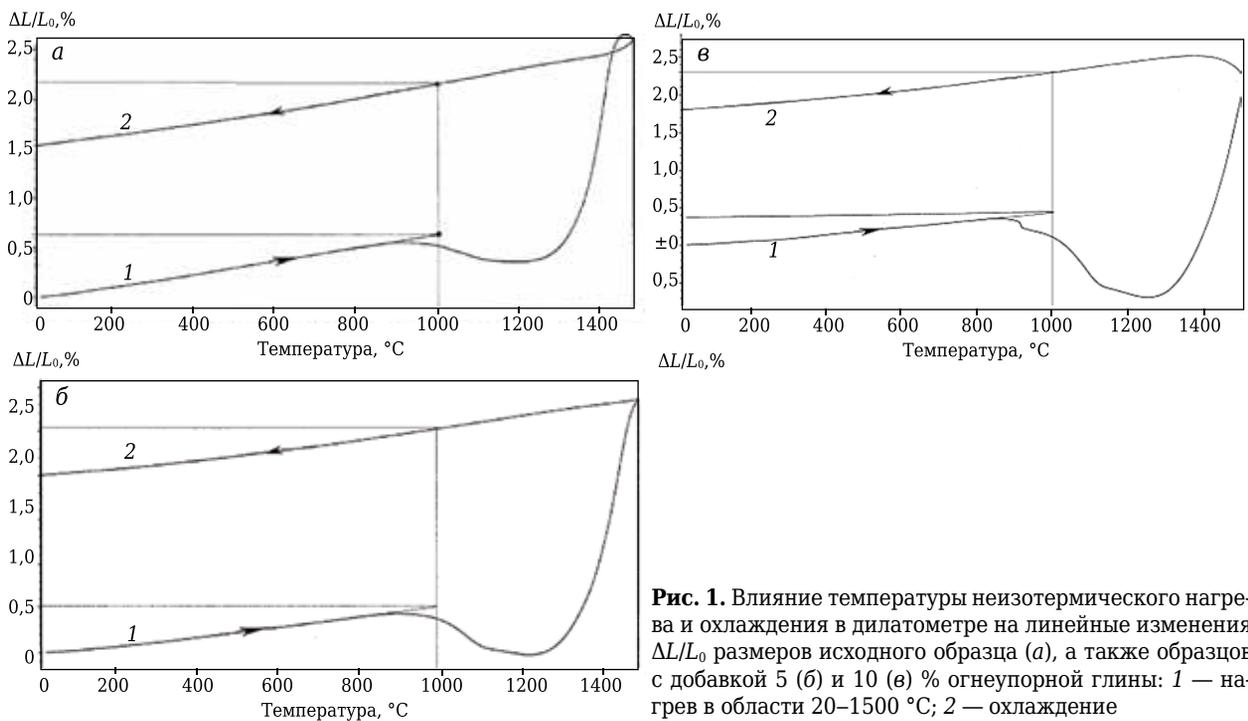
Дилатометрические исследования образцов всех составов, как и в предыдущих работах [9–13], были выполнены на высокотемпературном dilatометре системы «Netzsch Dil 402» (Германия). Режимом измерения относительно теплового расширения в высокотемпературном dilatометре предусматривался неизотермический нагрев образца со скоростью 5 °С/мин в интервале 20–1500 °С с одновременной постоянной фиксацией его размеров. Таким образом, можно считать, что в режиме работы dilatометра реализуется и 5-ч по продолжительности процесс неизотермического обжига образцов со скоростью 300 °С/ч. Из результатов предыдущих исследований [9–13] можно сделать вывод, что высокотемпературная дилатометрия довольно чувствительный метод оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе неизотермического нагрева в широком температурном интервале.

Основные исследования проведены с использованием образцов на основе ВКВС состава боксит + ВДКС (составы 1, 3 и 6 в таблице статьи [10]), а также образцов состава 1 с добавками 5 и 10 % огнеупорной глины [12, 13]. На рис. 1, а, б, в показаны результаты дилатометрических исследований образцов после сушки, полученных из исходной суспензии состава 1 (см. рис. 1, а), а также с добавками 5 и 10 % огнеупорной глины (см. рис. 1, б, в). Характеристики как исходных ВКВС, так и отливок на их основе приведены в работах [10, 11].

Детальный анализ поведения образцов этих составов в процессе неизотермического нагрева в dilatометре с целью оценки начальных стадий их спекания и муллитизации приведен в статьях [10–12].

На рис. 2 показаны усадка и рост при неизотермическом нагреве и охлаждении в dilatометре образцов на основе высокодисперсной ВКВС композиционного состава с тем же содержанием ВДКС (11 %), что и для образцов, охарактеризованных на рис. 1, а. Различие исходных ВКВС при этом состояло в кардинальной разнице зернового состава (см. таблицы в статьях [10, 11]). Содержание частиц размером менее 1 и 5 мкм для данной ВКВС (см. рис. 2) более чем в 4 и 2 раза превышало аналогичное для суспензии, соответствующей рис. 1, а. Медианные диаметры частиц различались столь же существенно (9,0 и 2,3 мкм).

Из рис. 2 следует, что максимальная усадка (около 0,7 %) образца этого состава достигается при 1200 °С. Температуре нагрева 1435 °С соответствует максимальный рост образца, составляющий (с учетом компенсации усадки)



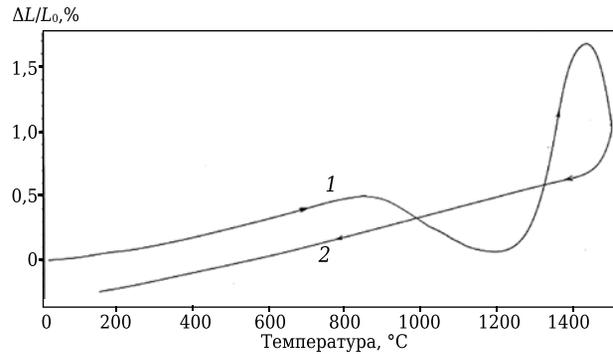
**Рис. 1.** Влияние температуры неизотермического нагрева и охлаждения в dilatометре на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров исходного образца (а), а также образцов с добавкой 5 (б) и 10 (в) % огнеупорной глины: 1 — нагрев в области 20–1500 °С; 2 — охлаждение

около 1,7 %. Повышение температуры до 1500 °С сопровождается значительной (около 0,6 %) усадкой, что свидетельствует о спекании замуллитизированного материала. Охлаждение образцов сопровождается близкой к прямолинейной зависимостью уменьшения размеров. Как показано в предыдущей статье [11], образцы на основе рассмотренной высокодисперсной ВДКС (см. рис. 2) по сравнению с образцами с пониженным содержанием SiO<sub>2</sub> (рис. 3) характеризуются повышенным пределом прочности при изгибе после обжига при всех значениях температуры.

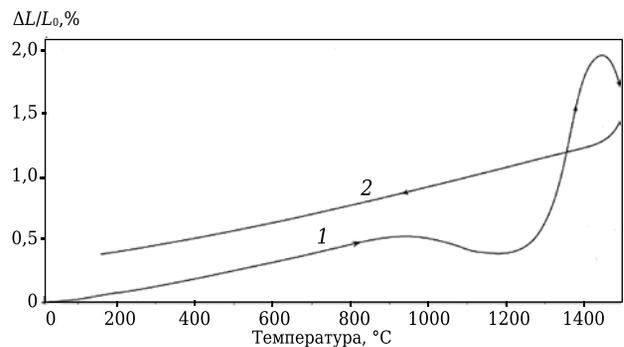
На рис. 3 представлены аналогичные данные для образцов с пониженным содержанием ВДКС и SiO<sub>2</sub> по сравнению с материалами, соответствующими рис. 1, а и 2. Если содержание ВДКС в исходной суспензии соответствует составу 1 в таблицах статей [9, 10], т. е. составляет 11 %, то в образце состава 6 тех же таблиц в 2 раза меньше — 5,5 %.

Как следует из рис. 3, при достижении температуры неізотермического нагрева 1200 °С отмечается весьма незначительная (0,35 %) усадка образца. Максимальный рост образца, вызванный муллитизацией материала, соответствует 1440 °С. При этом рост образца существенно меньше по сравнению с аналогичными показателями образцов, охарактеризованных рис. 1 и 2. Повышение температуры нагрева до 1500 °С сопровождается заметной (0,8 %) усадкой, что свидетельствует о спекании замуллитизированного материала.

Из анализа приведенных на рис. 1–3 данных следует, что в процессе подъема температуры для образцов всех составов в интервале 850–900 °С фиксируется начальная стадия спекания (усадки). Максимальных значений усадка достигает при 1200–1250 °С. Величина усадки существенно зависит от состава: минимальная — для исходного образца и максимальная — для образца с 10 % глины. После достижения точки максимальной усадки образцов всех составов по мере повышения температуры начинается их постепенный рост, обусловленный образованием вторичного муллита. Как было показано в предыдущих работах [10–12], в области температур 1150–1200 °С параллельно со спеканием начинает протекать процесс муллитизации. Следует отметить, что согласно исследованиям, проведенным в работе [14], температура образования муллита при обжиге нижеуевельской глины, содержащей 60–65 % каолинита, 12–17 % монтмориллонита и 22 % кварца, 1100 °С, т. е. близка к температуре начальной стадии муллитизации изученных материалов. Рост образцов при повышении температуры от точки максимальной усадки до 1500 °С составляет 2,2 % (см. рис. 1, а) для исходного образца и 2,9 и 3,0 % для образцов с 5 и 10 % глины (см. рис. 1, б, в). Эта разница



**Рис. 2.** Влияние температуры неізотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров образца с повышенной дисперсностью (состав 3 в таблице статьи [10]): 1 — нагрев; 2 — охлаждение



**Рис. 3.** Влияние температуры неізотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения размеров образца с пониженным содержанием SiO<sub>2</sub> (состав 6 в таблице статьи [10]): 1 — нагрев; 2 — охлаждение

свидетельствует о том, что для образцов с повышенным содержанием SiO<sub>2</sub> (за счет введения глины) заметно возрастает эффект вторичного муллитобразования. Значительное различие между изученными образцами проявляется в показателях их теплового расширения. Следует отметить, что для образцов, отличающихся как повышенной дисперсностью (см. рис. 2), так и пониженным содержанием ВДКС, температура, соответствующая их максимальному росту, заметно (на 40–50 °С) ниже, чем для материалов, соответствующих рис. 1, а, б, в.

На основе данных по относительному изменению линейных размеров образцов как при нагреве (кривая 1), так и при охлаждении (прямые 2) представляется возможным количественно оценить показатели ТР образцов как исходных, так и термообработанных, т. е. прошедших неізотермический нагрев в интервале 20–1500 °С на протяжении 5 ч. С практической точки зрения для этой цели обычно используют показатель относительного линейного расширения материала при 1000 °С, который определяется усредненным значением его ТР в интервале 20–1000 °С [4–8].

Из приведенных на рис. 1–3 данных следует, что для всех образцов в интервале температур

нагрева до 850–900 °С наблюдается прямолинейная зависимость роста их размеров, определяемая ТР исходного материала. Из экстраполированных до 1000 °С прямых на рис. 1–3 следует, что исследованные образцы существенно различаются показателями относительного линейного роста. Так, для образца на основе исходной ВКВС (см. рис. 1, а) относительный линейный рост, или показатель ТР, при 1000 °С составляет 0,60 %, для образцов, содержащих 5 и 10 % огнеупорной глины, этот показатель существенно ниже — 0,50 и 0,35 % соответственно.

С учетом того, что, по различным данным, тепловое расширение муллита при 1000 °С преимущественно находится в пределах 0,45–0,50 % [1–5, 8, 9], а в исходных образцах преобладает содержание корунда, характеризующегося значительно большим значением ТР (0,8 %), представленные на рис. 1, а, б, в данные могут показаться существенно заниженными. Между тем, по нашему мнению, столь низкие показатели ТР исходных образцов при первичном нагреве могут быть частично объяснены протекающим при этом процессом дегидратации (удалением химически связанной воды) и существенным объемным содержанием в мате-

риале ВДКС (около 17 %). Показатель теплового расширения ВДКС в 8 раз ниже, чем у муллита, и в 15 раз ниже, чем у корунда. Как было показано в статье [13], потери при прокаливании  $m_n$  образцов, рассмотренных на рис. 1, а, б, в, составляют 0,3, 0,7 и 1,5 % соответственно. Наше предположение о влиянии  $m_n$  на ТР в области температур нагрева косвенно можно объяснить следующими данными. Показатели ТР термообработанных при 1000 °С исходных образцов (т. е. без добавок глины) находятся в интервале 0,72–0,75 %. Разница между этими значениями и аналогичными согласно рис. 1, а, б, в составит от 0,07 % (см. рис. 1, а) до 0,2 и 0,35 % для образцов с содержанием глины 5 и 10 % соответственно.

Таким образом, отмеченная как для исходных образцов, так и для образцов с 10 % глины значительная разница в значениях ТР соответствует такой же разнице показателей их  $m_n$  (0,3 и 1,5 % соответственно). Уменьшение показателей теплового расширения образцов, содержащих глину, за счет дегидратации можно объяснить также следующим. Согласно данным [15, с. 115], значительная усадка глин и каолинов отмечается при нагреве до 500–600 °С: «при этой температуре после испарения воды наступает сближение частичек, обуславливающее усадку». Эффект низкотемпературной усадки образцов с добавкой глины отмечен и в настоящих исследованиях. Как показано в предыдущих статьях серии [12, 15], рассмотренные в работе образцы (см. рис. 1, а, б, в) исходного состава (без добавки глины), а также с ее содержанием 5 и 10 % после термообработки при 800–900 °С характеризовались линейной усадкой 0, 0,10, и 0,22 % соответственно. Эти данные вполне объективно свидетельствуют об аномальном поведении при нагреве высушенных образцов указанных составов, в значительной степени определяемом усадочными явлениями при повышении температуры, вызванными дегидратацией.

В качестве иллюстрации этого положения на рис. 4 показано влияние усадки образцов при температуре нагрева 900 °С [12, 13] и соответствующего содержания химически связанной жидкости  $m_n$  на величину их относительного расширения при неизотермическом нагреве в dilatометре. Разница в показателях ТР образцов с 5 и 10 % глины (0,50 и 0,35 %) по сравнению с исходным (0,60 %) составляет 0,12 и 0,22 % соответственно, т. е. она близка к разнице значений их линейной усадки после термообработки [12].

Из изложенного очевидно, что высокотемпературная dilatометрия может быть рассмотрена как довольно чувствительный способ количественной оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе термообработки при различных температурах. В качестве примера на рис. 5 показано тепловое расширение исходного образца после обжига при 1000 °С.

Несмотря на относительно низкую температура обжига исходного образца из сопоставле-

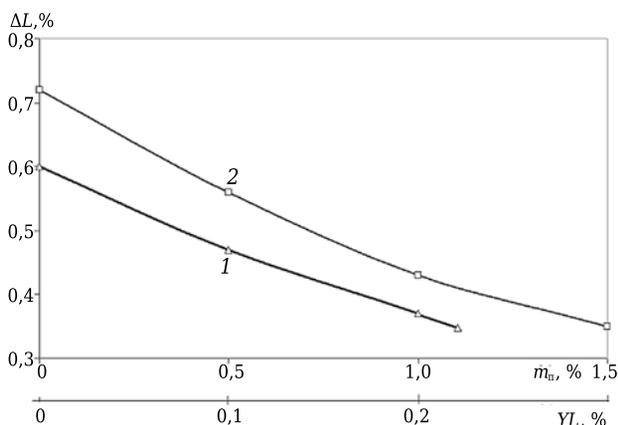


Рис. 4. Влияние линейной усадки  $Y_L$  при сушке (1) и потерь при прокаливании  $m_n$  (2) образцов различного состава на величину их относительного расширения  $\Delta L$  при неизотермическом нагреве до 1000 °С

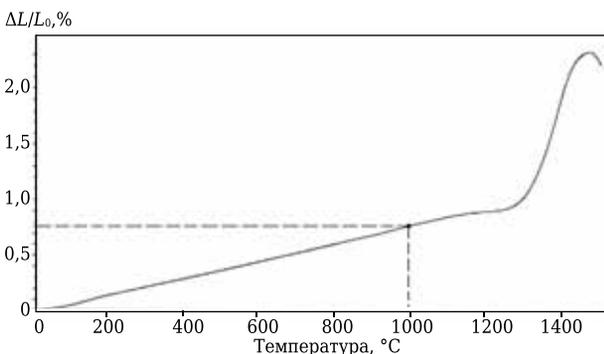


Рис. 5. Влияние температуры нагрева на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров исходного образца, обожженного при 1000 °С

ния данных рис. 1, а и 5 следует принципиальное различие рассматриваемых образцов. Исходный образец, представленный на рис. 1, а, в отличие от термообработанного (см. рис. 5) в интервале 900–1250 °С проявляет значительную усадку, а затем дальнейший резкий рост. Важное различие состоит в том, что показатель относительного линейного расширения, приведенный к 1000 °С составляет 0,60 и 0,77 % для исходного и обожженного при 1000 °С образцов (см. рис. 1, а, 5).

Из этого следует, что при температуре обжига происходят структурные изменения, приводящие к значительному росту теплового расширения материала. Низкий показатель ТР образца при первичном нагреве предположительно можно объяснить как наличием в нем 17 об. % ВДКС, характеризующегося минимальным значением ТР, так и дегидратацией. С учетом значительного содержания в боксите щелочных оксидов, которые вызывают резкое понижение температуры перехода ВДКС в кристобалит [16], вполне вероятно, что значительный рост ТР обожженного образца (см. рис. 5) объясним этим фактором. Так, согласно данным [17, 18 с. 225] для образцов на основе боксита с добавкой 10 % ВДКС после обжига при 1000 °С содержание кварцевого стекла составляет 7,5 %, кристобалита — 4,5 %. Повышенный показатель ТР при этом объясним еще и тем обстоятельством, что при 1000 °С вторичный муллит, характеризующийся существенно меньшим значением ТР по сравнению с корундом, в значительном объеме еще не образуется. Такое предположение подтверждается тем фактом, что образцы того же состава (рис. 6) после обжига при 1600 °С имеют величину ТР, близкую к показателю для муллита (см. рис. 6, кривая 1). Из этого следует, что

при повышении температуры обжига от 1000 до 1600 °С значения  $\Delta L$  при 1000 °С уменьшаются от 0,77 до 0,60, т. е. примерно на 20 %.

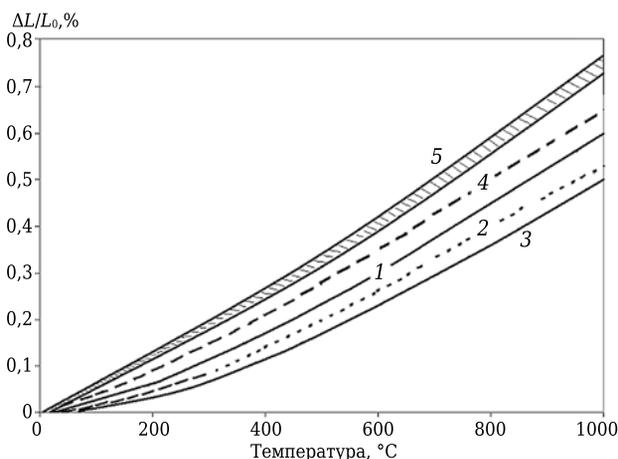
В результате детального изучения теплового расширения образцов на основе бокситов различных партий\*<sup>2</sup> (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 88,0–89,4 %; SiO<sub>2</sub> 5,3–6,8 %; сумма стеклообразующих оксидов 0,72–0,98 %) было установлено, что значения их теплового расширения при нагреве до 1000 °С, как это следует из рис. 6 (область 5), находятся в пределах 0,72–0,77 % т. е. эти значения ТР ближе к показателям для корунда (0,8 %), чем для муллита (0,45–0,50).

### О ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОЦЕССА МУЛЛИТИЗАЦИИ И ТЕПЛОМ РАСШИРЕНИИ МАТЕРИАЛОВ

На основе результатов экспериментальных исследований, рассмотренных как в настоящей, так и в предшествующих статьях [10–13], представляется возможным сопоставить температурные интервалы начальной и конечной стадий процесса муллитизации с известными литературными данными.

В монографии [1, с. 39] приведены весьма обширные данные по влиянию различных факторов, влияющих на такие важные для технологии муллитсодержащих огнеупоров показатели, как температуры начальной стадии и завершения образования вторичного муллита. Среди основных из них — разновидность и дисперсность кремнеземсодержащих и глиноземсодержащих компонентов, сумма плавней. Из приведенных в монографии [1] данных следует, что в зависимости от изученных факторов температуры возникновения и завершения муллитизации находятся в широких пределах: 1200–1450 и 1350–1600 °С соответственно. При этом весьма значительное влияние оказывает суммарное содержание примесей в исходных смесях. Так, при содержании примесей 2,6–3,0 % температура начальной стадии муллитизации 1200–1270 °С, конечной — 1350–1400 °С. Максимальная температура как возникновения муллита, так и завершения муллитизации отмечена для составов на основе электроплавленного корунда и кварца, а минимальная — для составов на основе огнеупорной глины и коллоидного гидроксида алюминия. Предполагается, что на процесс муллитизации заметное влияние оказывает плотность исходных брикетов.

Согласно практически прямолинейной зависимости относительного изменения размеров образцов при их охлаждении в интервале 1000–20 °С (см. рис. 1–3, прямые 1) и отсутствию гистерезиса ТР при нагреве и охлаждении представляется возможным определить показатель



**Рис. 6.** Влияние температуры нагрева до 1000 °С на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров предварительно обожженных при 1600 °С (2 ч) образцов: 1 — исходного; 2 — с 5 % глины; 3 — с 10 % глины; 4 — с пониженным содержанием ВДКС; 5 — область значений линейного расширения предварительно обожженных при 1000 °С образцов на основе ВДКС композиционного состава (без добавки глины)

\*<sup>2</sup> В работе принимала участие В. И. Хабарова.

теплового линейного расширения обожженных и замуллитизированных образцов изученных составов. Из этого и сопоставления прямых уменьшения размеров образцов после их охлаждения (см. рис. 1–3, прямые 2) в интервале 1000–20 °С следует, что относительное изменение длины, характеризующее показателем ТР, составляет 0,60, 0,56, 0,48 % для исходного образца и образцов с 5 и 10 % глины соответственно. С учетом того, что этот показатель для 100 %-го муллита находится в пределах 0,45–0,50, а для корунда в пределах 0,8–0,85 %, вполне обоснованно можно считать, что при повышении содержания SiO<sub>2</sub> в исходном материале при прочих равных условиях (температуре и продолжительности обжига или службы) в нем увеличивается доля вторичного муллита. Если учесть, что введение в ВКВС глины увеличивает содержание в них SiO<sub>2</sub>, то вполне очевидно, что исследованные материалы, представленные на рис. 1, характеризуются различным соотношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, а соответственно, и потенциалом объема муллитобразования.

В предыдущей работе [12] было показано, что содержание SiO<sub>2</sub> в материалах, соответствующих рис. 1, а, б, в, 15,2, 17,2 и 19 % соответственно. Значительное влияние содержания SiO<sub>2</sub> в исходном материале на показатель ТР следует также из данных рис. 3. Для материала с самым низким содержанием ВДКС (5,5 %) расширение при 1000 °С составляет 0,65 %, т. е. заметно больше, чем у других образцов (см. рис. 1, а, 2).

Применительно к технологии керамики и огнеупоров муллитового состава актуальным является определение температуры и продолжительности выдержки, достаточной для окончания процесса вторичного муллитобразования [1–5]. Информативный метод оценки в этом отношении — определение показателя теплового расширения. Применительно к излагаемым в серии настоящих статей технологиям и материалам согласно предварительным данным для окончания процесса вторичного муллитобразования достаточны температуры в интервале 1400–1500 °С при относительно небольшом времени выдержки. В частности, при неизотермическом нагреве со скоростью подъема температуры 5 °С/мин в dilatометре общее время пребывания образца в интервале температур интенсивного муллитобразования (1200–1500 °С) около 60 мин. При этом процесс муллитобразования практически заканчивается в образцах большинства из изученных составов.

Одним из доказательств, подтверждающих изложенное, является рис. 6, на котором показана зависимость теплового расширения образцов четырех составов после их предварительного обжига при 1600 °С с выдержкой 2 ч [13]. Для образцов исходного состава и с 5 и 10 % содержания глины показатели относительного

теплового расширения при 1000 °С составляют 0,60, 0,53 и 0,50 % соответственно. Для образца с минимальным содержанием SiO<sub>2</sub> (см. рис. 6, кривая 4) этот показатель выше — 0,65 %. Из сопоставления показателей с аналогичными, представленными на рис. 1 и 3, следует, что для образцов одного и того же состава показатели если и различаются, то на уровне погрешности измерений. Существенно большим значением расширения характеризуются образцы после их обжига при 1000 °С (см. рис. 6, область 5).

Показатели относительного теплового расширения характеризуют фазовый состав материалов, поэтому из приведенных данных следует, что содержание муллита в материалах, обожженных при 1600 °С с продолжительной выдержкой, сопоставимо с его содержанием после менее продолжительного неизотермического нагрева (1440–1500 °С, общая продолжительность процесса 5 ч, в области температур муллитобразования 1 ч). Данные существенно отличаются от известных [1–5], которые значительно выше (1600–1650 °С) температуры окончания процесса муллитобразования. Один из основных факторов, определяющих пониженную температуру муллитобразования, состоит в том, что в технологии, основанной на ВКВС, SiO<sub>2</sub> присутствует в аморфном (а не в кристаллическом, как обычно) и высокодисперсном состоянии (ВДКС). Кроме того, ВКВС композиционного состава содержит значительную долю высокодисперсных и активированных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Механизм низкотемпературного муллитобразования материалов на основе ВКВС рассмотрен в работе [13].

На основании данных о тепловом расширении образцов различного состава в интервале 20–1000 °С можно ориентировочно оценить их фазовый состав по содержанию муллита и корунда, как основных фаз обожженного материала. Для этого на рис. 7, исходя из правила аддитивности, представлена заштрихованная область возможных значений теплового расширения материалов в системе корунд – муллит. Для показателей их теплового расширения при 1000 °С принят наиболее часто встречающийся в литературе интервал значений — 0,80–0,85 для корунда и 0,45–0,50 для муллита [1–8]. При помощи пунктирных линий определены ориентировочные области фазового состава материалов соответствующего состава (рис. 7, области 1–5).

Из рис. 7 следует, что ориентировочное содержание муллита в материалах, соответствующих составам 1–5, находится в пределах 58–70, 78–90, 85–100, 42–56, 5–20 % соответственно. Соответствующее содержание корунда (100 % — содержание муллита) в материалах этих составов находится в пределах: 30–42; 10–22; 0–15; 44–58; 80–95 %. Следует учитывать, что в

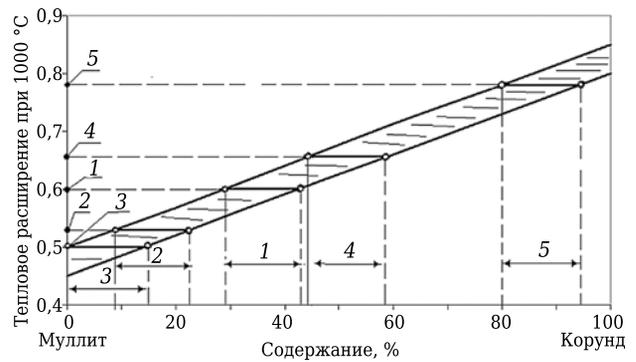
изученных материалах после обжига при 1500 °С, кроме основных фаз (муллит, корунд), присутствует определенное количество стеклофазы, тиалита и др. Так, согласно данным [17, 18, с. 225], материал на основе ВКВС боксита с содержанием 10 % ВДКС (аналог состава 1) после обжига при 1500 °С содержал 63,6 % муллита, 31,6 % корунда, 1,5 % стеклофазы, 0,75 % тиалита и около 2,5 % других соединений. Таким образом, из сопоставительных данных следует, что указанное в работах [17, 18] содержание муллита и корунда (63,6 и 31,6 %) находится в области приведенных на рис. 7 значений для состава 1 (58–70 и 30–42 % соответственно). Между тем, как это будет показано в одной из последующих статей, исходя из расчета по показателям молярного соотношения оксидов  $Al_2O_3/SiO_2$  для материалов с повышенным содержанием  $SiO_2$  (составы 2, 3) количество муллита оказывается несколько ниже, чем это следует из минимальных значений, приведенных на рис. 7.

Из приведенных данных очевидно, что матричная система всех видов керамобетонов высокоглиноземистого состава [19] в процессе обжига или службы приобретает муллито-корундовую структуру, поэтому они характеризуются повышенной термостойкостью в службе [18, 19].

Таким образом, изучен процесс неизотермического и изотермического спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС), в том числе с добавками огнеупорной глины. Установлено, что процесс спекания с относительно низкой усадкой отмечается в интервале 900–1100 °С. Далее процесс спекания протекает совместно

#### Библиографический список

1. **Полубояринов, Д. Н.** Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский; под ред. Д. Н. Полубояринова. — М.: Стройиздат, 1960. — 234 с.
2. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных оксидов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.
3. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери; 2-е изд.; пер. с англ. — М.: Стройиздат, 1967. — 500 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **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.
6. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. — М.: Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
8. **Achari, S.** Mullite-based refractories for molten metal applications / S. Achari, J. N. Satapathy // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2003. — Vol. 82, № 3. — P. 33–38.



**Рис. 7.** Взаимосвязь содержания корунда и муллита в материале с показателем их теплового расширения при 1000 °С (заштрихованная область): 1–5 — значение  $\Delta L$  для материалов, соответствующих рис. 1, 2, 4

с процессом муллитизации. В интервале температур неизотермического нагрева выше 1250 °С или выше 1200 °С при изотермическом обжиге проявляется значительный рост образцов, оканчивающийся при 1400–1500 °С. Дилатометрическими исследованиями предварительно обожженных при 1600 °С образцов установлено, что значения их теплового расширения в области 20–1000 °С в зависимости от состава находится в пределах 0,50–0,65 %, что близко или сопоставимо с аналогичными данными для муллита. Значительно большим расширением характеризуются образцы после обжига при 1000 °С. Метод высокотемпературной дилатометрии позволяет ориентировочно оценить содержание муллита и корунда в исследуемом материале.

(Продолжение следует)

9. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционно-го состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

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

14. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М. : Стройиздат, 1977. — 240 с.

15. **Зальманг, Г.** Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг ; пер. с нем. под ред. П. П. Будникова. — М. : Госстройиздат, 1959. — 369 с.

16. **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.

17. **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.

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

19. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // 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. ■

Получено 04.11.15

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



# ТЕРМООБРАБОТКА

Десятая международная специализированная выставка

Единственная в России  
выставка термического  
оборудования и технологий

## 13 - 15 сентября 2016

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7, залы 1 и 2

## 13 - 14 сентября

Международная конференция  
«ИННОВАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

**Разделы выставки:**

- ▶ Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- ▶ Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- ▶ Лабораторные печи, сушильные шкафы
- ▶ Лабораторное оборудование
- ▶ Установки нанесения покрытий
- ▶ Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- ▶ Лазерно-технологическое оборудование
- ▶ Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- ▶ Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль

**Информационная поддержка:**







**Факты о выставке 2015 года:**

105 экспонентов из 15 стран мира  
3022 кв.м. экспозиции  
2690 посетителей-специалистов



Организатор:



ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо» | 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 | E-mail: info@htexporus.ru  
Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo\_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka

