## 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, Россия

УДК 666.762.1.017:620.181.428.4

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленый бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе<sup>\*</sup>

Методом совместного мокрого измельчения получены BKBC композиционного состава, включающего плавленый бокситокорунд в качестве базового материала (89 %) и высокодисперсный плавленый кварц (11 %). На основе этой BKBC получены также образцы с повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет введения в их состав 10–30 % реактивного глинозема. Проведены дилатометрические исследования, позволившие установить, что для материалов всех составов отмечаются четыре характерных интервала температур неизотермического нагрева: обычного теплового расширения (до 900 °C), процесса спекания или усадки (900–1300 °C), муллитизации или роста (1300–1450 °C) и спекания (усадки) замуллитизированного материала (1450–1500 °C).

**Ключевые слова:** *ВКВС, гайанский боксит, корунд, плавленый кварц, бокситокорунд, неизотермический нагрев, усадка, рост, тепловое расширение.* 

Вработе [1] методом совместного мокрого измельчения впервые были получены ВКВС смешанного состава на основе электроплавленого корунда (89 %) и высокодисперсного кварцевого стекла — ВДКС (11 %), характеризующиеся высокими реотехнологическими свойствами, что позволило получить отливки пористостью 17,5–20 %.

С использованием ВКВС этого состава были получены образцы прессованных и вибролитых керамобетонов. Способом вибролитья и литья из саморастекающихся бетонных смесей влажностью 3,8–4,2 % получены образцы корундовых керамобетонов с открытой пористостью 11–15 % и пределом прочности при сжатии до 160 МПа [2–4].

#### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕНИЕ ВКВС И ИХ СВОЙСТВА

В отличие от предшествующих работ, в которых в качестве исходного материала для получения

 <sup>\*</sup> Продолжение. Части 1-3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г.,части 4-8
— в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г.



как ВКВС высокоглиноземистого состава, так и огнеупорных заполнителей применяли обожженный (спеченный) китайский боксит с содержанием 87–92 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4–8], в настоящей работе исследована возможность получения ВКВС на основе плавленого бокситокорунда и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). При этом в отличие от обычного китайского боксита марок RotaHD или MID с целью возможного расширения сырьевой базы для высокоглиноземистых огнеупоров в качестве исходного использовали предварительно обожженный при 1200 °С менее качественный гайанский боксит с содержанием 80–82 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10–11 % SiO<sub>2</sub>.

Одно из принципиальных отличий гайанского боксита от китайского аналога — высокое содержание в нем химически связанной воды. Если потери при прокаливании в процессе обжига китайских бокситов составляют около 10 %, то гайанских — около 30 % [8]. Столь существенное содержание связанной воды в гайанском боксите обусловлено тем, что основным минералом в нем является гиббсит (гидраргиллит) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, характеризующийся содержанием 65 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 35 % H<sub>2</sub>O. С учетом четырехкратной разницы в плотности корунда и воды объемное содержание последней в гиббсите достигает 68 %. Примесными минералами в гайанском боксите являются бёмит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, характеризующийся содержанием 15 % связанной воды, а также каолинит и гидроксид железа [8. 9]. Вследствие изложенного даже после продолжительного высокотемпературного обжига (до 1600 °C) эти бокситы характеризуются высокой открытой пористостью, что затрудняет или исключает их применение не только в качестве материала для получения ВКВС, но и в виде огнеупорных заполнителей вследствие пропитки их поровой структуры расплавами.

Было сделано предположение, что использование боксита подобного типа возможно в плавленом состоянии. С учетом пониженного содержания в нем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> процесс его плавки предложено осуществлять со значительным содержанием в исходной шихте технического глинозема. В зависимости от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном боксите и заданного — в плавленом продукте согласно проведенным в OAO «Динур» промышленным опытам содержание глинозема в шихте колебалось в пределах 35–75 %, боксита 25–65 %.

Если исходить из содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гайанском боксите 80-82 %, то при указанных пропорциях исходных компонентов возможно получение плавленого бокситокорунда с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 88-95 %. Плавленые материалы такого состава применяются как при получении BKBC, так и в качестве огнеупорных заполнителей различных видов формованных и неформованных огнеупоров высокоглиноземистого состава.

В настоящей работе была поставлена задача получения плавленого бокситокорунда с обычным для китайского боксита содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (около 88 %). С учетом того, что исходный термообработанный при 1200 °С во вращающейся печи гайанский боксит содержал 80,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,5 SiO<sub>2</sub>, 4,0 TiO<sub>2</sub>, 1,55 CaO + MgO, 1,58 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для получения плавленого бокситокорунда с заданным (88 %) содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была использована шихта из 65 % боксита указанного состава и 35 % технического глинозема (98 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 % Na<sub>2</sub>O). Следует отметить, что гайанский боксит изученного состава характеризуется значительно большим содержанием примесей по сравнению с китайскими аналогами [4-8]. Однако присутствующие в нем в виде примесей оксиды Ti, Ca, Mg, Fe являются модификаторами спекания для корундовых и высокоглиноземистых материалов [4, 9, 10].

Поскольку изучаемые ВКВС высокоглиноземистого состава применяются преимущественно в качестве матричной системы огнеупорных желобных масс [4–8], основным требованием к ним является достижение высокой механической прочности даже после их разогрева до 900–1100 °С.

В рассматриваемом аспекте изучаемый в настоящей работе и производимый в промышленных объемах в ОАО «Динур» корундобоксит с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше 90 % рассматривается как комплекснолегированный корунд. Одна из последующих статей будет посвящена применению плавленого корундобоксита такого вида для получения ВКВС.

Наплавленный бокситокорунд заданного состава подвергался измельчению, фракционированию и магнитной сепарации. Для получения ВКВС использовали фракцию бокситокорунда менее 1 мм. Мокрое измельчение осуществляли в промышленной шаровой мельнице ОАО «Динур» емкостью 3,5 м<sup>3</sup> уралитовыми (высокоглиноземистыми) мелющими телами. Принципиально важно, что и в данном случае был реализован принцип мокрого измельчения с одностадийной загрузкой материала [4, 6, 11]. Это было достигнуто введением в состав мелющей загрузки совместно с водой высокодисперсной суспензии плавленого кварца в количестве 11 % по твердому от общей массы загрузки. С учетом различной исходной плотности бокситокорунда (3,75 г/см3) и плавленого кварца (2,2 г/см<sup>3</sup>) объемная доля ВДКС в смешанном материале составляла 17.5 %.

Контрольным параметром показателя дисперсности ВКВС в процессе мокрого измельчения было принято содержание частиц крупнее 63 мкм в количестве не более 1–2 %. Продолжительность мокрого измельчения до достижения заданной дисперсности составила 19 ч, что на 20–30 % больше, чем при получении аналогичных ВКВС на основе спеченного и характеризующегося наличием открытой пористости китайского боксита. В твердой фазе полученной ВКВС содержалось, %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 78,4, SiO<sub>2</sub> 17,1, TiO<sub>2</sub> 2,1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,78.

Исходная ВКВС после совместного мокрого измельчения и стабилизации имела плотность 2,80 г/см<sup>3</sup> ( $C_V = 0,72$ , влажность 10,2 %), pH = 8,2. Зерновой состав, определенный на лазерном анализаторе частиц «ShimadzuSALD – 230», представлен на рис. 1.

Следует отметить, что аналогичная ВКВС на основе плавленого корунда (89 %  $Al_2O_3$ ) и ВДКС (11 % SiO<sub>2</sub>), согласно данным [1, 4], характеризовалась заметно меньшей объемной концентрацией ( $C_V = 0,66$ ) и большей влажностью (13 %).

Из рис. 1 следует, что твердая фаза ВКВС характеризуется относительно высокой дисперсностью и существенной степенью полидисперсности. Содержание частиц размерами менее 0,5, 1,0 и 5 мкм составляет 6, 17 и 52 % соответственно. При этом значение медианного диаметра частиц  $d_m = 4,5$  мкм, а  $d_{90} = 26$  мкм, коэффициент полидисперсности  $K_{\pi} = 15$ . Следует отметить, что содержание частиц указанных выше размеров в данном случае заметно выше такового для ВКВС китайского боксита с подобным химическим составом по содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [7].

Реологические свойства ВКВС определяли при помощи вискозиметра «Rheotest-2» (рис. 2).

Как и в случае ВКВС на основе боксита [7], ВКВС рассматриваемого в настоящей статье состава характеризуется тиксотропно-дилатантным характером течения. Как для исходной ВКВС (см. рис. 2, кривая 1), так и с дополнительным введением разжижающей добавки FL-30 (см. рис. 2, кривая 2) при увеличении скорости сдвига є́ с 1 до 10–30 с<sup>-1</sup> эффективная вязкость уменьшается в 3–4 раза. Дальнейший рост є́ сопровождается значительным увеличением вязкости. Эффективность добавки FL-30 более значительна в области дилатантного течения BKBC. Так, при значениях є́ 1, 48 и 81 с<sup>-1</sup> показатели вязкости (см. рис. 2, кривая 2) в 1,25, 3,3 и 3,6 раза ниже по сравнению с вязкостью исходной BKBC (см. рис. 2, кривая 1). Еще более значительный эффект отмечен при є́ 146 с<sup>-1</sup>: если исходная суспензия при этой же скорости сдвига характеризовалась переходом в твердообразное состояние [11, 12], то дополнительно дефлокулированная BKBC сохраняла текучесть и ее вязкость составляла 4,5 Па·с.

С целью получения ВКВС с повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведены опытные работы по получению комплексных ВКВС с дополнительным введением в состав исходной суспензии различного количества реактивного глинозема СТС-30 производства фирмы «Almatis». При получении ВКВС смешанного состава порошок реактивного глинозема СТС-30 в состав базовой ВКВС корундомуллита вводили в количестве 10, 20 и 30 % от общей массы твердого в увлажненном состоянии. После смешивания порошка СТС-30 с суспензией отливали образцы. При этом значение С<sub>V</sub> суспензии понижалось до 0,65-0,67. Если содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в исходной ВКВС составляло 78,4 и 17,1 %, то в ВКВС с добавкой 10, 20 и 30 % глинозема содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышалось до 80,5, 82,7 и 85 %, а SiO<sub>2</sub> — понижалось до 15,4, 13,7 и 12 % соответственно. С учетом указанного соотношения муллитообразующих оксидов предельно возможное образование муллита в изученных материалах ориентировочно может быть оценено от 43 % (для исходного состава) до 30 % (для суспензии с 30 % СТС-30). Однако с учетом того, что определенная доля SiO<sub>2</sub> переходит в состав многокомпонентной стеклофазы, реальное содержание муллита в материалах всех рассматриваемых составов после высокотемпературного обжига, по всей видимости, будет меньшим.

Глинозем СТС-30 характеризуется повышенной дисперсностью. Содержание в нем частиц менее 0,5, 1,0 и 5,0 мкм составляет 10, 30 и 75 % соответственно [4, 8], что существенно превышает эти показатели для базовой ВКВС (см. рис. 1). Увеличение дисперсности ВКВС смешанных составов, как это будет показано далее в статье, способствует ускорению как спекания, так и муллитизации.

На основе ВКВС базового состава, а также суспензий с содержанием 10, 20 и 30 % глинозема СТС-30 методом шликерного литья были изготовлены балочки размерами 10×10×80 мм. Образцы после сушки характеризовались средними показателями открытой пористости 17,5 для исходной ВКВС, 18,5, 23,0 и 25,0 % для ВКВС с 10, 20 и 30 % СТС-30 соответственно.



**Рис. 1.** Интегральное *Q* (1) и дифференциальное *g* (2) распределение по размерам *D* частиц исходной ВКВС бокситокорунда



**Рис. 2.** Зависимость эффективной вязкости  $\eta_{\Rightarrow \varphi}$  от градиента скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  исходной ВКВС бокситокорунда (1) и ее же после дополнительного разжижения (2)

### ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ИХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Как и в предшествующих статьях данной серии [7, 12-14], дилатометрические исследования, позволяющие изучить спекание (усадку) и муллитизацию (рост) материалов в режиме их неизотермического нагрева, проведены с использованием дилатометра системы «Netzsch Dil 402» (Германия). В процессе первичного и вторичного нагрева образцов изученных материалов до 1500 °C скорость подъема температуры была постоянной и составляла 5 °С/мин, или 300 °С/ч. При этом первичный нагрев для образцов всех изученных и представленных на рис. 3-5 составов осуществлялся на исходных высушенных отливках (см. рис. 3, *a* – рис. 5, *a*), а повторный (см. рис. 3, *б* – рис. 5, б) на тех же образцах, прошедших предварительный неизотермический обжиг до 1500 °С. На рис. З, а показана зависимость относительного изменения линейных размеров образца на основе ВКВС плавленого бокситокорунда\*.

<sup>\*</sup> В дальнейшем исходные отливки без добавок глинозема будут обозначаться как состоящие из ВКВС бокситокорунда, хотя они содержат 11 % ВДКС.



Рис. 3. Зависимость относительного изменения линейных размеров Δ*L*/*L*<sub>0</sub> образца на основе исходной ВКВС бокситокорунда от температуры *T* первичного (*a*) и вторичного (*б*) нагрева до 1500 °С в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего охлаждения (2); экстраполированная прямая теплового расширения (*3*). Области температур: *I* — линейного расширения; *II* — преобладающей усадки; *III* — преобладающего роста



Рис. 4. Зависимость относительного изменения линейных размеров Δ*L*/*L*<sub>0</sub> образца на основе ВКВС бокситокорунда с содержанием 10 % СТС-30 от температуры *T* нагрева в процессе первичного (*a*) и вторичного (*б*) нагрева до 1500 °С в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2), экстраполированная прямая теплового расширения 3. Области температур: *I* — линейного расширения; *II* преобладающей усадки; *III* — преобладающего роста; *IV* — спекания и усадки замуллитизированного материала

Аналогичные данные для образцов с содержанием 10 и 30 % глинозема СТС-30 представлены на рис. 4 и 5. При этом кривые 1 отражают данные в процессе нагрева, кривые 2 — охлаждения.

Как и в предыдущих работах [7, 12–14], величину усадки при различных температурах неизотермического нагрева оценивали по разнице между экстраполированной прямой 3 теплового расширения и кривой 1 (см. рис. 3–5).

Из сопоставления и анализа данных, представленных на рис. 3–5, установлено, что по показателям роста, усадки или характеру кривой 1 в процессе повышения температуры до 1500 °С можно выделить 4 области температур. Если в области I вплоть до 900 °С отмечается обычное тепловое расширение материала, то в области II (900–1300 °С) протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой. По мере повышения температуры отмечается рост, обусловленный муллитизацией (область III), а выше 1450 (см. рис. 5) или 1470 °С (см. рис. 4) наблюдается спекание (усадка) замуллитизированного материала (область IV).

Следует отметить, что для материалов всех составов в процессе повторного нагрева при температурах выше 1400 °С наблюдается значительное спекание замуллитизированного материала, сопровождаемое усадкой около 0,4 (см. рис. 3, 4) или 0,8 % (см. рис. 5).



Рис. 5. Зависимость относительного изменения линейных размеров ΔL/L₀ образца на основе ВКВС бокситокорунда с содержанием 30 % СТС-30 от температуры *T* нагрева в процессе первичного (*a*) и вторичного (*б*) нагрева до 1500 °С в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2), экстраполированная прямая теплового расширения 3. Области температур: *I* — линейного расширения; *II* преобладающей усадки; *III* — преобладающего роста; *IV* — спекания и усадки замуллитизированного материала

Заметная усадка образца (0,15 %) отмечается уже при 1000 °С (см. рис. 3, *a*, кривая 1). При повышении температуры до 1100 и 1200 °С усадка возрастает до 0,3 и 0,4 %. Максимальное значение усадки (0,50 %) соответствует температуре неизотермического нагрева 1265 °С. Судя по тому, что при 1300 °С усадка несколько снижается, можно предположить, что заметная муллитизация материала в процессе неизотермического нагрева отмечается именно в этом узком интервале температур (1265–1300 °С).

Резкий рост образца вплоть до 2,9 %, свидетельствующий об интенсификации процесса муллитизации, происходит в интервале 1300–1500 °С. Следует отметить, что продолжительность пребывания образца в этом «активном» с точки зрения муллитизации интервале температур составляла 40 мин. При охлаждении образца наблюдалась практически прямолинейная (см. рис. 3, *a*, прямая 2) зависимость изменения размеров образца. При этом после охлаждения образца показатель роста после первичного нагрева 1,85 %.

Повторный нагрев образца (см. рис. 3, б) до 1410 °С характеризуется практически прямолинейной зависимостью, определяемой тепловым расширением материала в соответствии с его ТКЛР. При повышении температуры с 1410 до 1500 °С отмечается заметная усадка образца, которая еще несколько возрастает в интервале температур охлаждения 1500-1450 °С. Фактическая усадка образца в процессе повторного нагрева составляет 0,4 %. С учетом показателя роста после первичного нагрева («обжига») 1,85 % и усадки при вторичном нагреве общий показатель роста уменьшается до 1,45 %. Согласно дилатометрическим данным показатель теплового расширения образца при вторичном нагреве (см. рис. 3, б) при 1410 °С составил 0,81 % или 0,57 % при 1000 °С. Согласно опубликованным данным [13, 14] таким показателем теплового расширения характеризуются высокоглиноземистые материалы с содержанием около 40-50 % муллита и 50-60 % корунда.

Доказательством того, что процесс полной муллитизации достигается еще в процессе первичного нагрева, является тот факт, что между прямыми 1 и 2, отражающими процессы повторного нагрева и охлаждения (см. рис. 3, б), разница практически отсутствует, т. е. дополнительный «обжиг» образца не приводит к изменению показателя теплового расширения материала. Следует отметить, что окончание образования вторичного муллита обычно отмечали при более высоких температурах [15, 16].

На рис. 4, *а* показаны усадка и рост образца, содержащего 10 % глинозема СТС-30. Как и в предыдущем случае (см. рис. 3), заметная усадка (0,1 %) отмечается уже после неизотермического нагрева образца до 1000 °С. Повышение температуры нагрева до 1100, 1200, 1250 °С сопровождается ростом усадки до 0,23, 0,42, 0,52 % соответственно. В интервале 1250–1300 °C кроме спекания отмечается и начальная стадия муллитизации материала. При повышении температуры с 1300 до 1470 °C протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый существенным ростом образца. По отношению к максимальной усадке при температуре 1250 °C рост при 1470 °C составляет 2,1 %, а по отношению к прямой теплового расширения 3 — 1,4 %. В узком интервале температур нагрева 1470–1500 °C и в более значительной области температур охлаждения (с 1500 до 1400 °C) протекает процесс спекания замуллитизированного материала, сопровождаемый линейной усадкой 0,2 %. В конечном итоге показатель роста образца после его охлаждения составляет 1,2 %.

Данные о тепловом расширении и усадке образца рассмотренного состава после его повторного неизотермического нагрева до 1500 °C представлены на рис. 4, б. В процессе нагрева (см. рис. 4, б, прямая 1) до 1400 °C характерно обычное тепловое расширение образца, определяемое его ТКЛР. Однако в области температур 1400-1500 °С наблюдается заметная (около 0,28 %) усадка, свидетельствующая о спекании материала со значительным содержанием муллита. При этом менее существенное спекание (усадка 0,12 %) продолжается и в аналогичном интервале температур (1500-1400 °C) в процессе охлаждения (см. рис. 4, б, прямая 2), т. е. суммарная усадка составляет 0,4 %. С учетом роста образца после первичного нагрева (1,2%) после повторного нагрева он уменьшился на 0,8 %.

Данные, характеризующие зависимость усадки и роста образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, представлены на рис. 5, *а*. Как и в предыдущих случаях (см. рис. 3, 4), до 900 °C отмечается обычное тепловое расширение, а заметная усадка (0,1 %) фиксируется после нагрева до 1000 °C. Однако при повышении температуры неизотермического нагрева до 1100, 1200 и 1300 °C усадка возрастает до 0,39, 0,75 и 1,21 % соответственно, что существенно превышает аналогичные значения для образца, содержащего 10 % этой добавки (см. рис. 4).

В интервале 1300-1460 °C отмечается рост образца, который при 1430 °С компенсирует предшествующую значительную усадку. Максимальное значение роста, соответствующее температуре неизотермического нагрева 1460 °С, по отношению к значению максимальной усадки (1300 °C) составляет 1,5 %, а по отношению к экстраполированной прямой теплового расширения (см. рис. 5, прямая 3) — только 0,16 %. Однако в интервале 1400-1500 °С вследствие спекания отмечается существенно большая (0,31 %) усадка, которая значительно возрастает (до 0.7 %) в процессе охлаждения от 1500 до 1400 °C. В конечном итоге после охлаждения образец характеризовался значением усадки 0,56 %, тогда как для образца, содержащего 10 % СТС-30, в этом случае отмечался значительный (1,2 %) рост (см. рис. 4).

Nº 2 2017



Рис. 6. Влияние содержания СТС-30 в образцах на показатели их максимальной усадки  $YL_{max}$  в области температур первичного спекания (1), максимального роста  $P_{max}$  (2) в процессе первичного нагрева и теплового расширения образцов  $\Delta L_{1000}$  (3) при 1000 °С после повторного нагрева

Повторный неизотермический нагрев образца до 1500 °С (рис. 5, б) сопровождается существенным дополнительным спеканием как в интервале температур нагрева 1350–1500 °С (усадка 0,48 %), так и в процессе охлаждения с 1500 до 1400 °С (усадка 0,3 %). Из данных рис. 5, *а* и б следует, что уровни усадки образца при первичном и вторичном нагреве сопоставимы.

Показатель теплового расширения при 1000 °C образца с 30 % СТС-30 при нагреве и охлаждении составляет 0,68 %, что заметно выше, чем для аналогичного образца с 10 % СТС-30. Согласно предшествующим исследованиям [14] при указанном показателе теплового расширения содержание в материале корунда и муллита ориентировочно составляет 65–70 и 30–35 % соответственно.

Из приведенных на рис. 3–5 данных очевидно значительное влияние состава образцов как на характер изменения их линейных размеров в различных интервалах температур нагрева, так и на тепловое расширение термообработанных материалов. Последнее подтверждается данными рис. 6.

Из рис. 6, кривая 1 следует, что показатели максимальной усадки в процессе первичного спекания (область температур II на рис. 3–5) увеличиваются от 0,50 % для образца исходного состава (см. рис. 3) до 1,21 % для образца с содержанием 30 % глинозема (см. рис. 5). При этом приведенные данные по максимальным усадкам достига-

#### Библиографический список

44

1. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 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. — C. 25–31.

2. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 2. Состав и свойства ются в достаточно узком интервале температур неизотермического нагрева (1250-1300 °C).

Показатели максимальных значений роста на стадии процесса муллитизации (область температур *III* на рис. 3–5) с учетом компенсации предшествующей усадки в интервале почти в 2 раза понижаются от 2,9 % для исходного образца до 1,5 % для содержащего 30 % глинозема (см. рис. 3–5, кривая 2).

Показатели теплового расширения материалов при 1000 °С тем выше, чем выше содержание в них Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ниже количество SiO<sub>2</sub> (см. рис. 6, кривая 3). Если показатель теплового расширения при 1000 °С образца исходного состава 0,56 % только на 0,11 % выше этого показателя для муллита (0,45 %), то с максимальным (30 %) содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — на 0,12 % ниже по сравнению с этим показателем корунда (0,68 и 0,8 % соответственно).

Экспериментальным данным по влиянию температуры изотермического обжига в интервале 900-1600 °С на показатели свойств материалов, рассмотренных в настоящей работе, будет посвящена следующая статья. Будет представлен также сопоставительный анализ процессов спекания и муллитизации в режимах неизотермического нагрева и изотермического обжига.

Таким образом, на основе плавленого бокситокорунда (89 %) и ВДКС (11 %) мокрым совместным измельчением получены ВКВС с высокими показателями реотехнологических свойств. На основе этой базовой ВКВС дополнительно получены образцы с повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет введения реактивного глинозема СТС-30 в пределах 10-30 %. На образцах проведены дилатометрические исследования, позволившие изучить процессы их спекания и муллитизации при неизотермическом нагреве до 1500 °С. Для материалов всех составов установлены четыре характерные области температур неизотермического нагрева: обычного теплового расширения (до 900 °C); процесса спекания, сопровождаемого усадкой (900-1300 °C); преимущественной муллитизации, сопровождаемой ростом (1300–1470 °C) и спекания (усадки) замуллитизированного материала (1450-1500 °C).

(Продолжение следует)

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. — C. 32–38.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 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, N = 1. - C. 88-94.

4. **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.

5. **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.** Enginering, manufacturing, and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grichpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56,  $\mathbb{N}$  2. — P. 245–253.

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

7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 26–35.

8. **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 highalumina 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,  $\mathbb{N}$  4. — P. 344–350.

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

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

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

11. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.

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

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

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

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

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

15. **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.

16. **Морено, А. К.** Получение и квантификация муллита высокой степени чистоты при 1600 °С из каолинитовой глины и кальцинированного глинозема / А. К. Морено, М. Б. Ломбарди, А. Н. Сиан // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 24–30.

**Moreno, A. X.** Production and quantification of high-purity mullite at 1600 °C from kaolinitic clay and calcined alumina / A. X. Moreno, M. B. Lombardi, A. N. Scian // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. -Vol. 56,  $\mathbb{N}$  4. - P. 351–357.

Получено 22.04.16 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

