Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский**[1] (✉), **П. В. Дякин**[2]

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

УДК 666.762.2:666.3.04

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания*

Изучен процесс изотермического и неизотермического спекания отливок, полученных на основе как суспензий плавленого кварца с различной дисперсностью, так и литейных систем с зернистым заполнителем на их основе. Обнаружен эффект существенного спекания изученных материалов на стадии нагрева образцов (неизотермическое спекание) до конечной температуры обжига 1250 °С. В зависимости от дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы исходных суспензий для большинства материалов их оптимальные характеристики достигаются после изотермической выдержки 0,5–1,0 ч при 1250 °С. Ее превышение хотя и сопровождается определенным понижением пористости, но связано с разупрочнением материала в связи с начальной стадией кристобалитизации.

Ключевые слова: *плавленый кварц, ВКВС, изотермическое и неизотермическое спекание, кристобалит, наночастицы, интегральное и дифференциальное распределение частиц, высокодисперсный плавленый кварц, коэффициент полидисперсности $K_п$, шликерное литье, пористость, усадка при спекании.*

Под спеканием керамических или огнеупорных материалов обычно понимают термически активированный процесс, проходящий в пористом полуфабрикате (прессовке, отливке и др.) под действием сил поверхностного натяжения, приводящий к упрочнению системы и способствующий ее переходу в термодинамически более равновесное состояние [1–3]. С физико-химической точки зрения спекание является самопроизвольным процессом уменьшения свободной энергии дисперсно-пористого тела при нагреве. «Движущая сила» процесса — свободная энергия частиц [1, 4]. С технологической точки зрения спекание представляет процесс получения прочного малопористого камневидного тела из полуфабриката при воздействии высоких температур. В технологии керамики и огнеупоров механизм спекания реализуется посредством обжига — термической обработки, заключающейся в нагреве материала, выдержке при максимальной температуре и охлаждении до комнатной температуры. В технологии керамики и огнеупоров процесс обжига обычно относится к наиболее энергоемким.

По сравнению со спеканием других керамических и огнеупорных материалов спекание материалов на основе ВКВС прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла отличается рядом особенностей. В значительной мере особенности обусловлены исключительно высокой степенью упаковки дисперсных частиц непосредственно на стадии отформованного полуфабриката [1, 5–8]. Благодаря этому высокие или даже близкие к максимально достижимым значения механической прочности кварцевой керамики достигаются при незначительных (1,0–1,5 %) показателях усадки или доли спеченных пор [1–4]. С другой стороны, для подавляющего большинства видов кварцевой керамики или огнеупоров вследствие отмеченной особенности отпадает необходимость в достижении плотноспеченного состояния. Вместе с тем наряду с отмеченными преимуществами при спекании материалов рассматриваемого класса при определенных условиях возможно нежелательное образование в них кристобалита [1, 5, 9, 10].

В отличие от всех других керамических и огнеупорных материалов кварцевая керамика характеризуется аморфным (стеклообразным) состоянием. Наличие в ней заметного количества кристаллических фаз приводит к понижению термостойкости и механической прочности. В этой связи кварцевая керамика с точки зрения

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

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

структуры и внутреннего строения может дополнительно характеризоваться как «спеченное стекло» или «аморфная керамика» [1].

В настоящей работе поставлена задача изучения влияния дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы ВКВС непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца), используемого в производстве огнеупоров на Первоуральском динасовом заводе (ПДЗ) [1, 10–12], на кинетику спекания и свойства материалов на его основе.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВКВС И ОТЛИВОК НА ИХ ОСНОВЕ

В качестве исходного материала для получения плавленого кварца на ПДЗ применяют обогащенный кварцевый песок (раменский концентрат), содержащий преимущественно, %: 99,3–99,5 SiO_2, 0,03–0,05 Fe_2O_3, 0,25–0,4 Al_2O_3. На протяжении около 30 лет для получения плавленого кварца, предназначенного для производства кварцевых огнеупоров на Подольском заводе огнеупорных изделий (ПЗОИ), применяли печи ПС-75А, разработанные в бывшем НИИ кварцевого стекла [1]. Процесс плавки в этой печи и полученный при этом плавленый кварц с технико-экономической точки зрения характеризовались существенными недостатками [1, 5].

В связи с этим на ПДЗ в начале 90-х годов прошлого века в промышленном масштабе освоен способ получения плавленого кварца в плазменных реакторах, конструкция которых (рис. 1) разработана в Казахском НИИ энергетики. Доработанный и впервые освоенный на заводе вариант плазмотрона по параметрам значительно отличается от первоначального [11].

Плавильная камера из нержавеющей стали диаметром 360 и высотой 483 мм имеет небольшую конусность для свободного выхода наплавленого слитка. Электроэнергия в рабочее пространство печи подводится с помощью двух графитовых электродов, расположенных под углом 36° друг к другу. Нижние концы электродов в рабочем состоянии находятся на расстоянии 40–50 мм.

Песок в камеру для плавки поступает через вибропитатель последовательными порциями. Полное плавление материала происходит в поверхностном слое блока. Блок вытягивается вниз со скоростью его наплавления с помощью механизма вытягивания. Масса наплавленного блока 650–700 кг при длине 2,5 м. Расход электроэнергии около 2 кВт/кг. Наплавленный блок кварцевого стекла после воздушного охлаждения тщательно очищают от недоплава и кварцевой корки и дробят с помощью пневмо– или гидромолота, щековой и роторной дробилок с последующей магнитной сепарацией [1, 11].

По химическому составу дробленое и измельченное кварцевое стекло должно содержать, мас. %: SiO_2 не менее 99 и Fe_2O_3 не более 0,1. Продолжительность плавки одного блока 2,5–3,0 ч. Производительность печи 3,5–4 т/сут. На ПДЗ одновременно используются 5–6 таких установок. Технико-экономическое преимущество способа получения плавленого кварца в плазмотроне по сравнению с используемым при применении печи ПС состоит в следующем. В электропечи ПС-75 блок после наплавления находится в интервале температур возможной кристобалитизации на протяжении 10–15 ч. В плазмотроне наплавляемый блок подвергается резкому охлаждению, период охлаждения в нем блока в области опасных температур в 10–15 раз короче. Наплавляемый на печи ПС-75 блок по всему периметру содержит 20–30 % непроплава (так называемой шубы). Для дополнительного оплавления поверхности блока необходимо использовать опытно-промышленную установку, доля удаляемого поверхностного непроплава на заготовке, получаемой в плазмотроне, не превышает 3–5 % от общей массы [1, 5, 11].

Плавленый кварц производства ПДЗ (до измельчения и получения суспензии) содержит, %: SiO_2 99,25–99,5, Fe_2O_3 0,04–0,06, Al_2O_3 0,2–0,3, углерод С 0,1–0,15. После крупного и среднего дробления в материале появляется металлическое железо, усредненное содержание которого 0,020–0,025 %, однако в тонких фракциях (<1 мм) его может быть 0,05–0,1 %. В результате последующих технологических операций (мокрый помол в мельницах с высокоглиноземистыми мелющи-

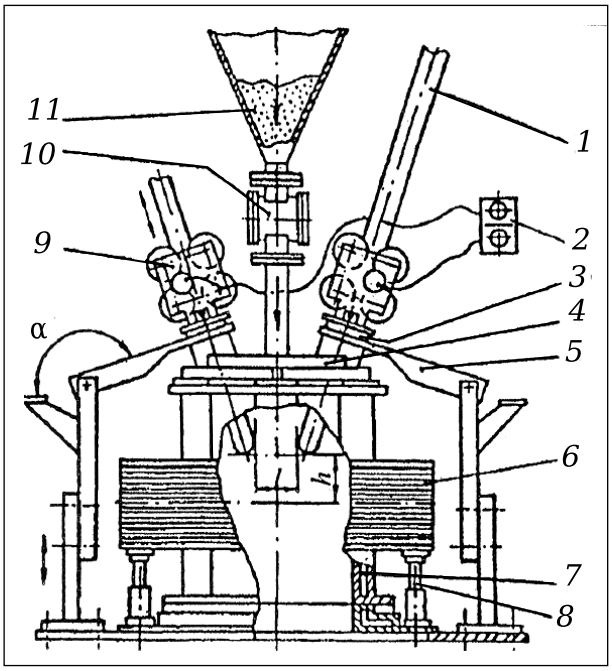

Рис. 1. Схема плазменного реактора ПР-400: *1* — стержневые электроды; *2* — блок управления; *3* — втулка для охлаждения электродов; *4* — крышка; *5* — кронштейн; *6* — магнитная система; *7* — продольные электроизоляционные секции; *8* — регулировочный винт; *9* — механизм подачи электродов; *10* — барабанный питатель; *11* — бункер

ми телами и футеровкой [1], обжиг в окислительной среде) в готовых изделиях содержание SiO_2 понижается до 98,5–99 %, Al_2O_3 повышается до 0,5–0,7 %, Fe_2O_3 — до 0,075–0,10 %; потери при прокаливании 0,15–0,25 %.

По сравнению с прозрачным непрозрачное кварцевое стекло отличается высоким содержанием рассеивающих свет газовых микропузырей диаметром от 3 до 300 мкм [13, 14]. Этим обстоятельством обусловлена и существенно меньшая плотность непрозрачного кварцевого стекла (2,02–2,08 г/см^3) по сравнению с плотностью прозрачного (2,20–2,21 г/см^3) [13]. Преимущественно закрытая пористость в непрозрачном кварцевом стекле может достигать 5–8 %, т. е. объемная доля газовых микропузырей в непрозрачном кварцевом стекле весьма значительна. В связи с этим пределы прочности при изгибе и сжатии для непрозрачного кварцевого стекла примерно в 2,0 раза ниже аналогичных показателей для прозрачного [13, 14]. Так, согласно данным [14, с. 267], для непрозрачного кварцевого стекла пределы прочности при сжатии и изгибе 310 и 44 МПа соответственно.

Следует отметить, что наличие пор в структуре плавленого кварца и его пониженная механическая прочность способствуют ускорению процесса мокрого измельчения по сравнению с прозрачным (беспористым) кварцевым стеклом. При этом разрушение частиц плавленого кварца при измельчении происходит преимущественно по границам пор, вследствие чего тонкодисперсные частицы ВКВС являются беспористыми несмотря на то, что относительно крупные (более 50–100 мкм) частицы могут еще содержать как открытые, так и закрытые поры. Кроме того, структура непрозрачного кварцевого стекла в большей мере, чем прозрачного, содержит различные макро- и микродефекты — реликты кварца и кристобалита, оксиды посторонних элементов, элементарный кремний, монооксид углерода. Это оказывает влияние на вязкость, механические и другие свойства плавленого кварца, а соответственно, и материалов на его основе.

В отличие от других керамических литейных систем, разжижение и стабилизация которых достигается введением различных дефлокулянтов, в технологии ВКВС плавленого кварца добавки, как правило, не вводятся. Оптимальный интервал их pH = = 5,5÷6,5 достигается за счет образования в системе кремнекислоты и наработки в процессе мокрого измельчения стабилизирующих наночастиц [1, 9, 15–18].

Исследования по кинетике спекания проводили на образцах в виде балочек размерами 10×10×80 мм, которые были отформованы методом шликерного литья в гипсовых формах [1, 6]. При этом, как это следует из табличных данных, исходные суспензии (табл. 1) и полученные на их основе системы с зернистым заполнителем (табл. 2) характеризовались существенно разными показателями. К важнейшим из них относится исходная концентрация твердой фазы (C_V), зерновой состав и пористость полученного полуфабриката.

Две из представленных в табл. 1 суспензий (1 и 4) получены по традиционной технологии ВКВС в производственных условиях [1, 12] и характеризуются обычной для них плотностью 1,91 г/см^3, но существенно различаются по содержанию тонкодисперсных фракций (<2 мкм). Суспензия 2 представлена высокодисперсным сливом центробежного формования, 3 — смесью суспензий 1 (40 %) и 2 (60 %).

Следует отметить, что объективная оценка дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы в исходных суспензиях и формовочных системах на их основе, отличающихся высокой дисперсностью, представляет методические сложности [15, 16]. Если на начальных стадиях изучения дисперсности суспензий плавленого кварца основными методами были седиментационный (<50 мкм) и ситовый (>63 мкм) анализы [6], то в настоящее время для этой цели повсеместно используют зарубежные приборы — лазерный анализатор LA-300; 950; 960 фирмы «Horiba», Shimadzu sald-201 V [16]. Применительно к ВКВС на основе прозрачного кварцевого стекла в одних и тех же суспензиях отмечается почти полуторная разница в содержании тонких (<5 мкм) частиц, определенном методом седиментации и на лазерном приборе LA-950 (~21 %

Таблица 1. **Характеристика исходных суспензий**

Суспензия	Плотность, г/см^3	Объемная концентрация C_V	Содержание частиц, %, размером, мкм			Медианный диаметр d_{med}, мкм	$П_{отл}$, %
			<2	<5	>63		
1	1,91	0,76	15	40	13	7,5	11,1
2	1,73	0,61	61	95	–	1,5	21,6
3	1,80	0,67	43	73	5,2	4,7	17,3
4	1,91	0,76	27	41	9,3	9,2	12,5

Таблица 2. **Характеристика литейных систем с зернистым заполнителем**

Система	Плотность, г/см^3	Объемная концентрация C_V	Состав (по сухому), %		Содержание частиц, %, размером, мкм			$П_{отл}$, %
			суспензия	заполнитель (0,063–1 мм)	<2	<5	0,063–1*	
1	1,95	0,775	70	30	10,5	29	38	10,2
2	1,85	0,710	40	60	25	38	60	15,2
3	1,88	0,730	55	45	19	40	47	10,9

* Указано в миллиметрах.

по седиментации и 30–33 % на лазерном приборе LA-950) [15].

Достоверность результатов при применении лазерных приборов в значительной мере зависит от условий подготовки проб. В прибор вводится проба в количестве 1–2 капель суспензии. Проба должна содержать все представительные фракции. Как это следует из данных [16], особые проблемы возникают с достоверностью оценки содержания сверхтонких (<0,5 мкм) частиц вследствие того, что наночастицы обладают высокой поверхностной энергией и при циркуляции в системе прибора, сталкиваясь, образуют агрегаты. Определенные сложности при использования этого метода возникают и при оценке содержания относительно крупных (>50 мкм) частиц.

В связи с изложенным для повышения достоверности оценки дисперсности твердой фазы исходных систем в настоящей работе использованы не только лазерные приборы марок LA-300; 950 и Shimadzu, но и ситовый анализ (для частиц от 40 мкм до 1 мм). Основные данные, характеризующие дисперсионные и иные показатели исходных систем, приведены в табл. 1.

На рис. 2 по данным прибора LA–960 и ситового анализа (частицы от 50 до 200 мкм) показано дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы ВКВС плавленого кварца повышенной дисперсности (см. табл. 1, суспензия 4).

Заметной особенностью приведенного на рис. 2 зернового состава является его бимодальный характер, определяемый наличием интервалов дисперсности. Первый из них в области размера частиц 0,1–1,0 мкм характеризуется пиковым (максимальным) содержанием частиц 0,4–0,5 мкм, второй — в интервале 10–100 мкм с пиком в интервале 20–30 мкм. Из интегральной кривой следует, что содержание частиц первого уровня (<1 мкм) составляет 23 %, из них частиц <0,5 мкм 17 %. Наличие ярко выраженного участка ультратонких частиц обусловлено спецификой мокрого измельчения плавленого кварца с предварительным введением «затравочной» суспензии на основе слива после центробежного формования изделий. Частицы твердой фазы слива характеризуются высокой степенью дисперсности при d_{max} = 10÷15 мкм и d_{med} = 1,5 мкм (рис. 3). В процессе совместного мокрого измельчения при получении ВКВС на основе крупки плавленого кварца (0,5–5 мм) высокодисперсные частицы слива, вводимые в количестве 10–12 %, дополнительно измельчаются до d_{max} = 0,3÷0,5 мкм. Другая половина ультрадисперсных частиц (d = 0,5÷1,0 мкм) в процессе мокрого измельчения нарабатывается из основной загрузки материала. Как следует из рис. 2, ВКВС отличается высокой степенью полидисперсности и характеризуется d_{med} = 9,2 мкм и d_{90} = 60 мкм. При этом коэффициент полидисперсности $K_п = K_{80}/K_{20}$ [1, 9, 10] необычно высок и достигает 60.

Из представленного на рис. 3 дифференциального и интегрального распределения частиц высокодисперсного плавленого кварца

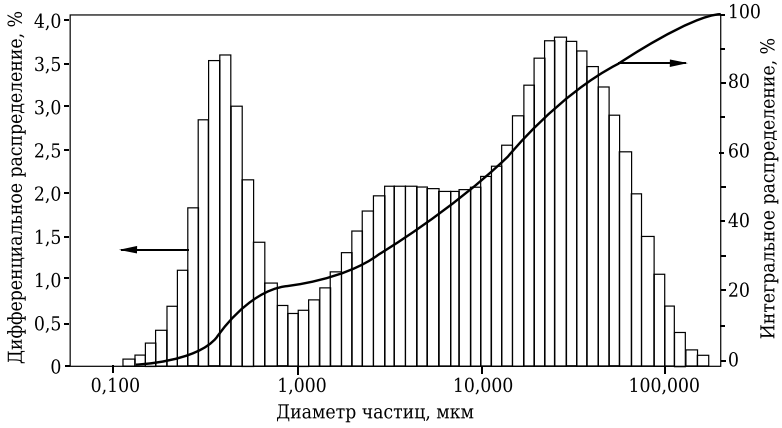

Рис. 2. Дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы ВКВС плавленого кварца повышенной дисперсности (см. табл. 1 суспензия 4)

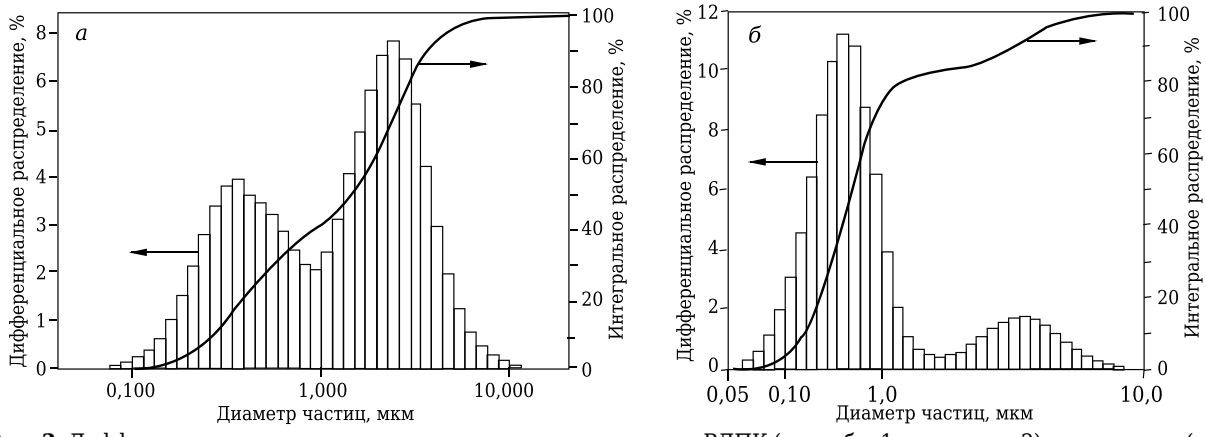

Рис. 3. Дифференциальное и интегральное распределение частиц ВДПК (см. табл. 1, суспензия 2) в виде слива (*а*) и частиц ВДПК в виде слива после его месячного отстаивания (*б*)

(ВДПК) в виде слива (см. табл. 1, суспензия 2) следует, что оно имеет бимодальный характер. Первый интервал дисперсности в области 0,07–1,0 мкм характеризуется пиковым значением в области d = 0,3 мкм. При этом содержание ВДПК в ультрадисперсной области частиц 40, а в тонкодисперсной 60 %. Значение d_{med} соответствует 1,5 мкм. Как и в случае, рассмотренном на рис. 1, наличие частиц ультрадисперсного уровня обусловлено тем, что они представляют собой дважды или многократно перемолотые частицы твердой фазы слива, вводимого в виде «затравки» при мокром измельчении. Основная их часть (1–10 мкм) представлена ВДПК предшествующего помола. Несмотря на высокую степень дисперсности суспензия слива характеризуется значительной полидисперсностью ($K_п$ = 16), что позволяет на ее основе получить отливки с относительно низкой пористостью (~18 %).

Еще более высокой степенью дисперсности характеризуются частицы твердой фазы в сливе после его месячного отстаивания (рис 3, *б*). Содержание частиц мельче 100 нм около 5 %, мельче 1 мкм 85 %, d_{med} = 0,23 мкм. Как это впервые показано в работе [17], частицы именно этого уровня дисперсности, названные нами коллоидным компонентом, в значительной мере определяют реотехнологические, в том числе вяжущие, свойства ВКВС различных оксидных материалов [1, 9]. Немаловажную роль эти частицы играют в процессах спекания и формирования структуры, достижения конечных характеристик материала [1,19–21].

Для получения литейных систем с зернистым заполнителем и отливок на их основе (табл. 2) использовали дробленый и отмагниченный плавленый кварц фракции 0,1–1,0 мм. Содержание в нем частиц крупнее 0,315 мм 55 %, более крупных 0,45 — 35 %. Столь обширный интервал по дисперсности и зерновому распределению изучаемых образцов из суспензий и литейных систем важен не только в аспекте теории спекания, но и обусловлен практикой производства кварцевых огнеупоров. В частности, в структуре центробежно-формованного полуфабриката имеются зоны как с различным (в том числе предельно высоким) содержанием зернистого заполнителя, так и с высокодисперсным составом (на внутренней поверхности) [1, 22]. Методом шликерного литья в ОАО «Динур» в 2006 г. было произведено 760 тыс. мелкоштучных изделий для черной и цветной металлургии, химической, машиностроительной, стекольной и других областей промышленности [12]. Для формования применяют рядовые ВКВС (см. табл. 1, суспензия 1) и со значительным содержанием зернистого заполнителя (см. табл. 2, система 1). Последние эффективны при изготовлении крупногабаритных шиберов для выпуска стекломассы и блоков для футеровки дверей коксовых печей [1, с. 311].

Образцы для исследования спекали в лабораторной электропечи с силитовыми нагревателями при скорости подъема температуры 300 °С/ч. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов после обжига определяли по трехточечной схеме с расстоянием между призмами 50 мм, а $\sigma_{сж}$ — на образцах-обломках в виде кубиков с ребром 10 мм.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

Под кинетикой спекания керамических материалов обычно понимают зависимость усадки l от времени в изотермических условиях [1–4]. Для оценки кинетики наибольшее распространение получила формула

$$\Delta l/l = kr^n,$$

где k — константа, или кинетический коэффициент скорости спекания; n — показатель степени, n = 0,3÷0,5.

С учетом влияния неизотермического спекания (период нагрева до температуры изотермической выдержки) кинетику оценивают уравнением

$$\Delta l/l = m + n\sqrt{r},$$

где m — коэффициент, представляющий собой значение усадки Δl к моменту изотермической выдержки; n — коэффициент, характеризующий скорость изотермической усадки.

Кинетику и эффективность процесса обычно оценивают показателями пористости (преимущественно открытой $П_{отк}$) и усадки l.

В пределах спекания отливок пористостью до 30 % объемная усадка обычно соответствует трем линейным [2, 3]. При спекании полуфабриката с существенно отличающимися значениями плотности удобен показатель относительной пористости, характеризующий долю «спеченных» пор в материале [1, 4]:

$$П = 1 - П_{отк} / П_{и},$$

где $П$ — доля спеченных пор; $П_{отк}$ — открытая пористость обожженных образцов; $П_{и}$ — пористость образцов полуфабриката.

На кинетику процесса спекания оказывает влияние множество факторов, определяемых как видом исходного сырья (чистота, вид примесей, технология получения), характеристикой полуфабриката ((дисперсность, пористость, способ формования), так и режимом или условиями обжига (скорость подъема температуры, температура и продолжительность изотермического спекания, среда обжига и др.).

Важной характеристикой для кварцевой керамики и огнеупоров является их способность упрочняться в процессе спекания в зависимости от величины огневой усадки или, что

эквивалентно, от уменьшения пористости. Эту характеристику предложено [1] оценивать показателем удельного прироста прочности $\delta_{уд}$ из соотношения

$$\delta_{уд} = (\delta_{кон} - \delta_{исх}) / \Delta П_и,$$

где $\delta_{кон}$, $\delta_{исх}$ — соответственно конечная и исходная прочность керамики в рассматриваемом интервале пористости $П_и$.

При изучении спекания кварцевой керамики было установлено, что на кинетику процесса, кроме температуры и продолжительности изотермической выдержки, существенное влияние оказывает скорость нагрева образцов. При этом значительное уплотнение материала проявляется на стадии нагрева до температуры изотермического спекания. Следовательно, в режиме обжига необходимо учитывать долю спекания как на стадии подъема температуры (неизотермическое спекание), так и в процессе выдержки при конечной температуре (изотермическое спекание). На рис. 4 [6] показана кинетика неизотермического спекания (область I) в процессе подъема температуры со скоростью 300 °С/ч от 1100 до 1300 °С. Относительная доля спекания на неизотермическом участке для материала, соответствующего кривой *1*, составляет 0,33, кривой *2* — 0,59. На рис. 4 показана также в качестве примера кинетика изотермического спекания (область II) образцов двух партий кварцевой керамики при 1300 °С.

Таким образом, вклад доли неизотермического спекания в общий процесс спекания весьма значительный. При постоянной скорости подъема температуры он тем больше, чем выше температура изотермического спекания. Образцам с более тонким зерновым составом при одном и том же режиме спекания соответствует большее значение относительной доли неизотермического спекания. При одинаковом зерновом составе образцы с большей исходной пористостью имеют меньшую ее долю по сравнению с более плотными.

Из приведенных на рис. 4 данных очевидно, что при прочих равных условиях доля неизотермического спекания тем больше, чем выше температура изотермического спекания и наоборот.

В работе [20] применительно к процессу спекания кварцевой керамики в электрической печи с силитовыми нагревателями впервые были проведены исследования по изучению влияния скорости нагрева материала на кинетику его спекания. Было установлено, что при скорости подъема температуры 100–150 °С/ч в интервале 1100–1300 °С с последующей 1-ч выдержкой при 1300 °С на поверхности образцов образовался кристобалит. При скорости нагрева 300–600 °С/ч кристобалитовой поверхностной корки не отмечали. Кроме того, было установлено, что при постоянной 30-мин конечной выдержке при

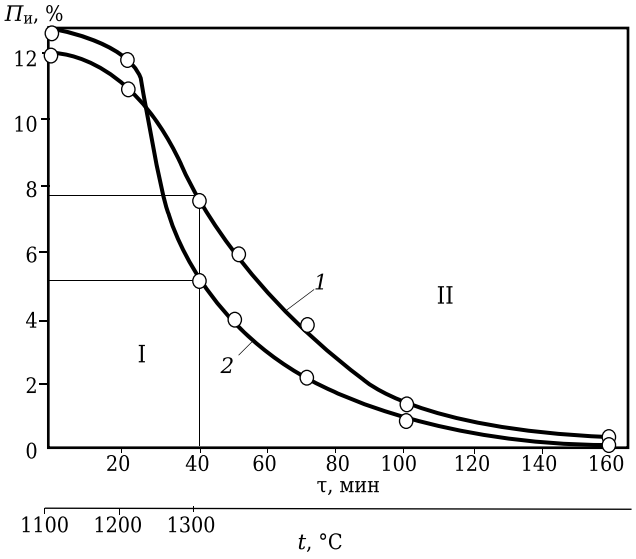

Рис. 4. Кинетика неизотермического (I) и изотермического (II) спекания кварцевой керамики на основе шликерных отливок: *1* — среднедисперсных ($П_{отл}$ = 12 %); *2* — тонкодисперсных ($П_{отл}$ = 13 %)

1300 °С для образцов, продолжительность нагрева которых в интервале 1000–1300 °С составляла 20 мин, конечная пористость была меньше, чем для образцов, у которых это время было 160 мин. Разница при этом составляла 2–3 %.

Было высказано предположение [20], что причина описанного явления заключается в следующем. При медленном нагреве зерна кварцевого стекла, имеющие, видимо, весьма дефектную и развитую поверхность, исчерпывают свои поверхностные несовершенства при низких температурах, поэтому их влияние на ускорение спекания при последующем изотермическом спекании невелико. При быстром нагреве значительная часть дефектов сохраняется до высоких температур, и их влияние на усадку весьма существенно. Кроме того, строение кварцевого стекла, по свидетельству многих исследователей, обнаруживает состояние значительной упорядоченности и по своей структуре близко к β-кристобалиту, поэтому можно предположить, что в данном случае может быть аналогия диффузионному спеканию кристаллических керамических порошков. В связи с рассмотренными особенностями поведения плавленого кварца и высокой термостойкостью изделий на его основе в режимах обжига как технической керамики, так и кварцевых огнеупоров предусмотрена достаточно высокая скорость нагрева [1, 5].

На рис. 5 представлены сопоставительные данные по кинетике линейной усадки образцов на основе исходных суспензий плавленого кварца с различной дисперсностью (кривые *1*, *3*, *5*) и их же с зернистым заполнителем (кривые *2*, *4*, *6*). Приведены данные усадки YL при изотермической выдержке при 1250 °С и на стадии

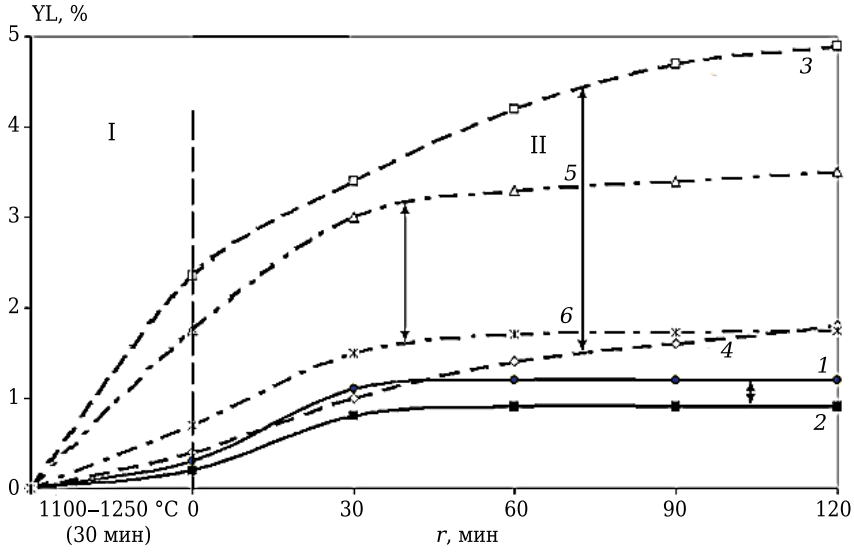

Рис. 5. Влияние продолжительности неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания τ при 1250 °С на показатели линейной усадки YL образцов на основе исходных суспензий (кривые *1*, *3*, *5*) и их же с зернистым заполнителем (кривые *2*, *4*, *6*): *1*, *3*, *5* — табл. 1, суспензии 1–3; *2*, *4*, *6* — табл. 2, системы 1–3

неизотермического спекания (нагрев в области 1100–1250 °С в течение 30 мин).

Перед началом изотермической выдержки в процессе нагрева происходит заметное или значительное неизотермическое спекание образцов всех составов, что сопровождается усадкой от 0,2 (кривая *2*) до 2,3 % (кривая *4*). Для образцов на основе исходных суспензий различной дисперсности наиболее интенсивная усадка проявляется после 30-мин изотермической выдержки. На этой стадии спекания достигается значительная (кривая *4*) или основная (кривые *1*, *5*) доля уплотнения материала. При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 2 ч для образцов, соответствующих кривым *1* и *5*, показатели линейной усадки увеличиваются только на 0,2 и 0,5 % соответственно. Усадка на конечной стадии спекания значительно возрастает (на 1,6 %) для образцов на основе суспензии, характеризующейся высокой дисперсностью и повышенной пористостью исходной отливки (кривая *4*).

Наблюдается весьма существенное различие показателей YL образцов с зернистым заполнителем и на основе исходных суспензий для их получения (соответствующие пары образцов на рис. 5 соединены стрелками). При этом общим является тот факт, что для образцов с зернистым заполнителем (кривые *2*, *3*, *6*) как при неизотермическом спекании, так и при всех выдержках отмечается заметное (кривая *2*) или значительное (кривые *3*, *6*) уменьшение показателей YL. Это обусловлено повышенной объемной концентрацией в исходном полуфабрикате безусадочного зернистого заполнителя, что способствует существенному понижению его пористости по сравнению с показателем без введения заполнителя. Как следует из табличных данных, пористость исходных отливок на основе суспензий (кривые *4* и *5*) 21,6 и 17,3 % соответственно. Исходная пористость образцов с зернистым заполнителем на основе тех же суспензий понижается до 15,2 и 10,9 %. Вследствие этого значения YL при максимальной продолжительности изотермического спекания (кривые *3* и *6*) на 3,1 и 1,8 % ниже усадки образцов на основе исходных суспензий (кривые *4* и *5*).

По аналогии с кинетикой усадки образцов на основе исходных суспензий основная доля спекания или усадки образцов с зернистым заполнителем относится к стадии подъема температуры и 30-мин изотермического спекания при конечной температуре обжига. Относительная доля усадки на этой стадии (кривых *3* и *6*) 86–88 %. Минимальные значения, как и минимальная разница, в показателях усадки YL отмечается для образцов, соответствующих кривым *1* и *2*. Обусловлено это прежде всего значительно меньшей пористостью исходных отливок (11,05 и 10,21 %) по сравнению с ранее рассмотренными (кривые *3*–*6*). Характерно, что после 30-мин изотермического спекания дальнейший рост показателей YL весьма низок (0,3 % для кривой *1*) или вовсе отсутствует (кривая *2*).

Пористость образцов различных составов в процессе их спекания показана на рис. 6. Приведены данные о пористости в процессе изотермической выдержки при конечной температуре обжига 1250 °С (стадия II), а также на участке неизотермического спекания (стадия I), протекающего в процессе нагрева образцов в интервале 1100–1250 °С на протяжении 30 мин. Следует отметить, что в области охарактеризованных на рис. 6 режимов обжига максимальные значения относительной доли спеченных пор в образцах различных составов находятся в широких пределах — от 0,25 (кривая *1*) до 0,74 (кривая *3*).

Такая существенная разница объясняется как значительно различающейся дисперсностью исходных суспензий (кривые *1*, *3*, *5*), так и содержанием зернистого заполнителя (кривые *2*, *4*, *6*). Как следует из данных рис. 5, минимальные значения $П_{отк}$ образцов всех составов находятся в интервале 5,5–9,0 %. Подобно

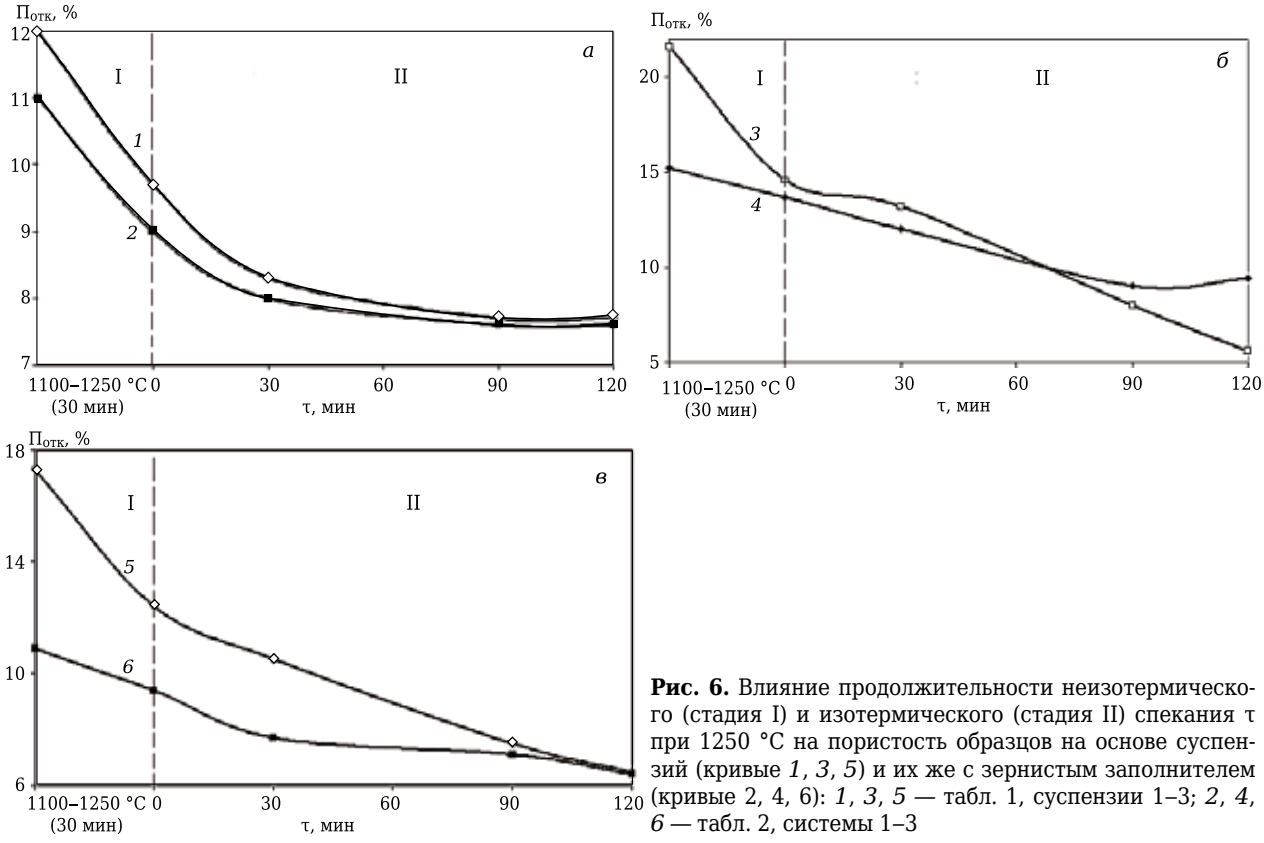

Рис. 6. Влияние продолжительности неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания τ при 1250 °С на пористость образцов на основе суспензий (кривые *1*, *3*, *5*) и их же с зернистым заполнителем (кривые 2, 4, 6): *1*, *3*, *5* — табл. 1, суспензии 1–3; *2*, *4*, *6* — табл. 2, системы 1–3

традиционным керамическим материалам [2, с. 117] при аналогичных уровнях $П_{отк}$ закрытая пористость в кварцевой керамике практически отсутствует. Как известно, закрытая пористость в керамических материалах возникает в температурном интервале спекшегося состояния, когда общая пористость представлена в основном закрытыми порами [2]. Поэтому приводимые на рис. 6 значения пористости образцов вполне объективно характеризуют не только их открытую, но и общую пористость.

Из рис. 6 следует, что по аналогии с данными об усадке (см. рис. 5) на стадии нагрева образцов до заданной температуры, т. е. на участке неизотермического спекания (стадия I), отмечается значительное понижение пористости. В наибольшей степени это характерно для образцов на основе высокодисперсного слива (кривая *3*). Перед началом изотермического спекания доля спеченных пор в образцах этого состава 0,33 (уменьшение пористости при нагреве с 21,6 до 14,5 %). Резкое уменьшение степени спекания на данной стадии отмечается для образцов с зернистым заполнителем. В частности, для образцов с зернистым заполнителем (кривая *4*) доля спеченных пор по сравнению с этим показателем для образцов исходной суспензии падает в 3,3 раза (уменьшение пористости с 15,2 до 13,7 %).

Из сопоставления показателей пористости образцов из исходной базовой суспензии (кривая *1*) и их же с зернистым заполнителем (кривая *2*) следует, что исходная разница в показателях пористости 0,8 % после 30-мин спекания при 1250 °С уменьшается до 0,1 %, а на конечной стадии (120 мин) достигается минимальное значение 7,6 % (кривые *1* и *2*).

Кардинальное отличие от рассмотренных данных характерно для пары образцов, соответствующих кривым *3* и *4* рис. 6. Состоит оно не только в существенно большей разнице исходной пористости образцов (6,4 %), но и в значительной разнице пористости (3,8 %) после максимальной продолжительности изотермического спекания. Если для образцов на основе исходной высокодисперсной суспензии (кривая *3*) относительная доля спеченных пор составляет 0,74, то для образцов, содержащих зернистый заполнитель, аналогичный показатель почти в 2 раза ниже.

Для образцов, соответствующих кривым *5* и *6* на рис. 6, также характерна значительная разница (6,4 %) в показателях пористости исходных образцов. Однако эта разница после 2-ч изотермического спекания нивелируется и понижается до 6,5 %.

Следует отметить, что понижение пористости образцов на стадии выдержки более 1 ч незначительно, что обусловлено эффектом начальной кристобалитизации образцов. При этом наблюдается заметное падение прочности при изгибе.

Таким образом, в результате исследования процесса спекания отливок, полученных как из суспензий плавленого кварца различной дисперсности, так и из литейных систем с зернистым заполнителем на их основе, установлен эффект существенного спекания образцов на стадии нагрева (неизотермическое спекание). Установлено, что в зависимости от исходной дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы в исходных суспензиях для большинства материалов их оптимальные характеристики достигаются после изотермической выдержки 0,5–1,0 ч при 1250 °С.

(*Продолжение следует*)

Библиографический список

1. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев* ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

2. ***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.

3. ***Бакунов, В. С.*** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / *В. С. Бакунов, А. В Беляков, Е. С. Лукин* [и др.]. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

4. ***Гегузин, Я. Е.*** Физика спекания / *Я. Е. Гегузин*. — М. : Наука, 1967. — 360 с.

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

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

7. ***Пивинский, Ю. Е.*** Влияние исходной пористости полуфабриката и гидратации твердой фазы на спекание керамических материалов / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 14 –21.

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

9. ***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.

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

11. ***Нагинский, М. З.*** Технология изделий из плавленого кварца / *М. З. Нагинский, Л. А. Речнева* // Огнеупоры для промышленных печей и топок : справочник. Кн. 1. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — С. 252–258.

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

13. ***Ботвинкин, О. К.*** Кварцевое стекло / *О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский*. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.

14. ***Артамонова, М. В.*** Химическая технология стекла и ситаллов / *М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский* [и др.] ; под ред. Н. М. Павлушкина. — М. : Стройиздат, 1983. — 432 с.

15. ***Суздальцев, Е. И.*** Анализ методов определения фракционного состава суспензий / *Е. И. Суздальцев, А. А. Анашкина* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 124–131.

16. ***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.

17. ***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.

18. ***Пивинский, Ю. Е.*** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16 ; там же. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Thinning. Plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 21–23 ; 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

19. ***Будников, П. П.*** О влиянии спекания и кристаллизации керамики из плавленого кварца на ее прочность / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец*, // ДАН СССР. — 1968. — Т. 180, № 6. — С. 1411–1414.

20. ***Будников, П. П.*** Исследование спекания керамики из плавленого кварца / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский* // ЖПХ. — 1968. — № 5. — С. 957–964.

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

Pivinskii, Yu. E. High – densety fused – seleca ceramics / *Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.

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

Получено 13.11.14
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.