

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

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

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

УДК 666.762.11.046.4

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*

Изучено влияние неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре и изотермического обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и вторичного муллитообразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, в том числе с добавками огнеупорной глины. Максимальные значения усадки 0,4–1,3 % в зависимости от состава отмечаются при неизотермическом нагреве до 1200–1250 °С или после изотермического обжига при 1100–1200 °С. Показатели роста образцов (до 2,0–2,5 %) после высокотемпературного обжига зависят от содержания в них SiO₂, которое свидетельствует об объеме образовавшегося в материале вторичного мullита.

Ключевые слова: боксит, муллит, корунд, ВКВС, ВДКС, неизотермический нагрев, изотермический обжиг, первичный и вторичный муллит, усадка, рост, пористость.

В качестве вяжущей системы многих видов высокоглиноземистых керамобетонов, производимых в ОАО «Динур» [1–3], применяют ВКВС композиционного состава, содержащие не только высокоглиноземистый боксит, но и высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) и определенные добавки огнеупорной глины [3–8].

Основная доля SiO₂ в исходном боксите в результате его высокотемпературного обжига на шамот вступает во взаимодействие с Al₂O₃ с образованием так называемого первичного мullита, содержание которого 10–15 %. Между тем для повышения показателей термомеханических свойств и объемопостоянства огнеупоров применительно к технологии высокоглиноземистых керамобетонов необходимо также образование вторичного мullита. Введение в состав исходных ВКВС как ВДКС, так и огнеупорной глины, характеризующейся относительно высо-

ким содержанием SiO₂ (55–60 % на прокаленное вещество), позволяет при обжиге или высокотемпературной службе осуществить процесс вторичного муллитообразования, т. е. решить указанную задачу.

В настоящей работе поставлена задача детального изучения процесса спекания и вторичного муллитообразования на образцах из ВКВС с различным содержанием SiO₂, определяемым количеством в них как ВДКС, так и добавок огнеупорной глины.

О ПЕРВИЧНОМ И ВТОРИЧНОМ МУЛЛИТООБРАЗОВАНИИ

При рассмотрении технологии традиционных керамических и огнеупорных материалов муллитового или высокоглиноземистого состава общепринятыми являются термины «первичный муллит» и «вторичный муллит» [9–12]. В технологиях производства огнеупоров муллитового состава используют каолиновое сырье (с добавкой глинозема), минералы силлиманитовой группы, гидраты глинозема, а также в ряде случаев осуществляют прямой синтез мullита из оксидов кремния и алюминия. Физико-химические процессы при использовании перечисленного сырья имеют специфические особенности. В реакциях глинистого вещества с глиноземом образуется первичный и вторичный

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



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

муллита. Процесс описывается реакциями [11, с. 155]:



Первичный муллит из глинистого компонента начинает образовываться при 600–700 °С, процесс заканчивается в интервале 1000–1200 °С [9–13]. При дальнейшем повышении температуры происходит лишь укрупнение кристаллов. Вторичный муллит образуется вследствие взаимодействия кремнезема, освободившегося после кристаллизации первичного муллита из каолина или глины, с Al_2O_3 . Температура и полнота образования вторичного муллита зависят от дисперсности реагирующих веществ, их химической природы и др. Принято считать, что образование вторичного муллита заканчивается при 1500–1600 °С [9–11]. Следует отметить, что в процессе образования муллита из природного сырья одновременно из избыточного кремнезема должен образовываться кристобалит. Присутствующие в этом природном сырье примеси вместе с некоторым количеством Al_2O_3 образуют с кристобалитом кремнеземистое стекло, которое можно рассматривать как легкоплавкую эвтектику сложной системы. Помимо кристобалита и муллита в нее входят все те примеси-оксиды, которые не вошли в выкристаллизовавшийся муллит. Примеси в исходном сырье снижают температуру возникновения этого легкоплавкого расплава и определяют его вязкость. Расплав, содержащий также определенное количество Al_2O_3 , при охлаждении обычно не закристаллизовывается. В связи с изложенным фактически выход муллита всегда ниже теоретического и обычно не превышает 80–90 % [9–12].

С точки зрения не только теории, но и практики производства высокоглиноземистых огнеупоров несомненный интерес представляет явление роста изделий при обжиге, которое сопровождается увеличением их пористости и трещиноватости структуры [9, с. 189]. Было установлено, что это явление характерно для высокоглиноземистых изделий, получаемых с применением заполнителей с высоким содержанием корунда (80–90 % Al_2O_3). Эффект роста при обжиге обусловлен процессом вторичного муллитообразования вследствие химического взаимодействия между корундом заполнителя и избыточным кремнеземом, содержащимся в обожженной глиняной связке [9, 10]. Аналогичные закономерности были выявлены и при ис-

пользовании муллито-корундовых заполнителей с иным содержанием Al_2O_3 . В этом случае материал изделия как бы раздвигается кристаллами муллита, образующимися по ограниченной поверхности соприкосновения связки (матричной системы) с заполнителем.

Применительно к технологии высокоглиноземистых огнеупоров, получаемых на основе высокоглиноземистых бокситов, к категории первичного муллита следует относить его количество, которое образуется при получении на его основе шамота (обжиг сырья). Образование дополнительного, вторичного муллита происходит в процессе термообработки изделий или высокотемпературной эксплуатации неформованных огнеупоров на основе боксита [1–5]. Значительное увеличение доли боксита получают посредством введения в состав формовочной системы ВДКС [1–3]. Определенный эффект в этом плане достигается и при введении пластифицирующих добавок глины [7, 8, 14].

Как и в случае традиционных высокоглиноземистых огнеупоров, в технологии бокситовых значительную роль играет наличие в сырье плавней. При этом важна не только их сумма, но и химическая природа. Как показано в статье [4] значительное влияние на процесс вторичного муллитообразования оказывают стеклообразующие оксиды Na_2O , R_2O , CaO , MgO , которые увеличивают количество стекла и уменьшают выход муллита в огнеупорном материале [15].

В традиционных технологиях высокоглиноземистых огнеупоров с преобладающим содержанием муллита (муллитовые и муллито-корундовые) обычно получают в две стадии: сначала синтезируют муллит, а затем изготавливают изделия из него [9–11]. Это же относится и к производству муллитовой или высокоглиноземистой керамики [11, 12]. Невозможность применения в данном случае одностадийной технологии, совмещающей синтез муллита и его спекание, иллюстрируется примером, приведенным в работе [13]. Показано, что на начальной стадии происходит увеличение размеров изделия (рост), обусловленное образованием диффузионной пористости (эффект Френкеля) при твердофазной реакции синтеза муллита, а затем усадка, обусловленная спеканием. При этом исходный полуфабрикат пористостью около 40 % на этапе синтеза муллита увеличивается в объеме еще на 10–20 % [12].

На рис. 1 [12, с. 213] показан процесс непрерывной усадки смеси муллитового состава из высокочистых порошков оксидов алюминия и кремния. После некоторого уплотнения образца, обусловленного спеканием высокодисперсных исходных компонентов в интервале 1200–1500 °С, вследствие протекания твердофазной реакции синтеза муллита в интервале 1500–1600 °С наблюдается увеличение объема.

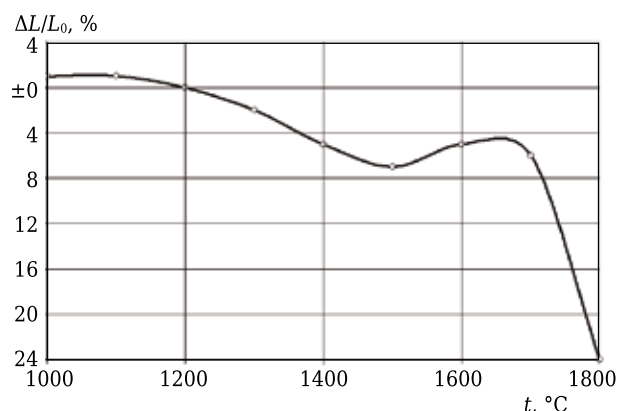


Рис. 1. Непрерывная усадка $\Delta L/L_0$ смеси порошков оксидов алюминия и кремния состава муллита при нагреве

При дальнейшем нагревании отмечается значительная усадка огнеупора (20 %). Петрографическими исследованиями образцов, закаленных от температур синтеза, установили, что в материале имеются локальные уплотнения, разделенные крупными порами и микротрещинами. При этом значительно увеличивается размер пор и величина пористости, что препятствует в дальнейшем получению беспористого материала.

Применительно к той же смеси порошков на рис. 2 показаны результаты исследования образцов из предварительно синтезированных муллитовых масс. Для их изготовления смесь компонентов термообработывали при заданной температуре, затем полученный спек тонко измельчали и из этого порошка готовили образцы, на которых осуществляли синтез муллита при температурах его начала (1500 °C) и завершения (1650 °C). В случае материала, синтезированного при 1650 °C, наблюдается обычная непрерывная усадка; для образца, термообработанного при 1500 °C, имеет место рост, свидетельствующий о дополнительном процессе муллитообразования. Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 2 следует, что при сопоставимом значении максимальной температуры спекания образцов (1800 °C) значения усадки на кривой 2 значительно ниже, чем на кривой 1.

Полное спекание муллитовой керамики в интервале 1650–1750 °C достигается, если предварительно синтезированный муллит содержит 1–3 % примесей [9, 11, 12]. Если муллит содержит только 0,2 % примесей, то при температуре обжига 1750 °C относительная плотность керамики 65 % [11, 12]. Неспекание чистого муллитового брикета обуславливается процессом односторонней диффузии SiO_2 в зерно Al_2O_3 (так называемый эффект Киркендала – Френкеля). В результате на месте частицы SiO_2 образуется пора, а на основе зерен Al_2O_3 возникает кристаллический муллитовый каркас. При отсутствии достаточного количества жидкой фазы, т. е. при сумме примесей менее 0,2–0,5 %, каркас противодействует спеканию — закрытию пор [11, с. 164].

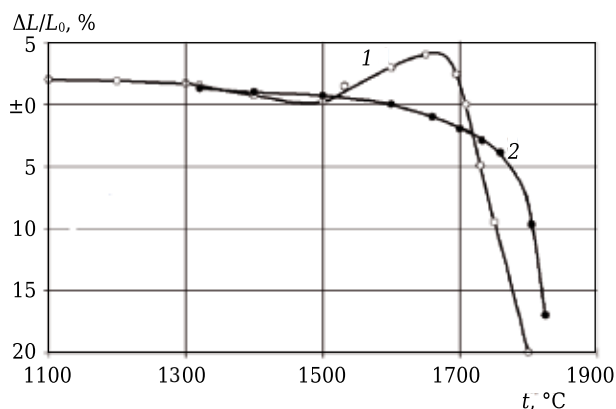


Рис. 2. Непрерывная усадка $\Delta L/L_0$ муллита при температурах предварительного синтеза: 1 — 1500 °C; 2 — 1650 °C

К огнеупорам высокоглиноземистого состава и аналогичным керамическим материалам предъявляются различные требования. К керамическим материалам, как правило, предъявляются требования по высоким плотности и прочности, достигаемым высокой степенью спекания, для огнеупорных материалов приоритетными оказываются требования по термостойкости, объемпостоянству и показателям термомеханических свойств, а также по эксплуатационной стойкости. По показателям пористости эти огнеупоры, как правило, относятся к группе уплотненных с открытой пористостью 16–20 % [10, 16, 17].

Первая работа в области получения ВКВС муллита и свойств огнеупоров на ее основе была опубликована в 1980 г. [18]. В качестве исходного был использован порошок спеченного синтетического муллита, содержащего 0,9 % примесей. Полученные мокрым измельчением суспензии, содержащие 40 % частиц <5 мкм, применяли в качестве матричной системы (связки) при получении муллитовых и муллитокорундовых огнеупоров зернистого строения, которые в зависимости от состава и температуры обжига характеризовались показателями предела прочности при сжатии 140–240 МПа и высокой термостойкостью.

В работе [19] изучены условия получения ВКВС на основе синтетического муллита с повышенной объемной концентрацией ($C_V = 0,68 \div 0,70$), что позволило получить отливки пористостью до 16,5 %. В отличие от условий в работе [18] мокрое измельчение муллита осуществляли в щелочной области pH (9,7–10). После обжига при 1400 °C, когда усадка еще отсутствовала, значения $\sigma_{изг}$ достигали 110 МПа. После обжига при 1700 °C открытая пористость снижалась до 2 %, а значение $\sigma_{изг}$ достигало 175 МПа. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) муллитовой керамики, полученной при 20–700 °C, находился в пределах $(4,8\text{--}5,2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Образцы характеризовались высокой термостойкостью.

Первая работа по получению ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота Семилукского огнеупорного завода (Al_2O_3 66–67 %, SiO_2 31–33 %) опубликована в 1981 г. [20]. Посредством мокрого измельчения в щелочной среде были получены высококонцентрированные суспензии с C_V до 0,73, пористость отливки при этом составляла 16 %, а показатели $\sigma_{\text{изг}}$ после сушки достигали 4 МПа.

На основе этих суспензий как вяжущего и боя высокоглиноземистых изделий фракции 2,5–15 мм как огнеупорного заполнителя впервые были получены образцы высокоглиноземистого керамобетона [21]. Образцы, отформованные методом литья с жестко фиксируемым каркасом заполнителя, после сушки характеризовались $\sigma_{\text{сж}} = 20 \div 25$ МПа, после термообработки при 800 °С — 30–40 МПа и 60–70 и 90–110 МПа после обжига при 1200 и 1500 °С соответственно.

В работе [22] методом мокрого измельчения были получены ВКВС высокоглиноземистого состава с $C_V = 0,68$ на основе боя изделий, содержащих 76 % Al_2O_3 и 19,5 % SiO_2 . В этой работе впервые установлено универсальное влияние коллоидного компонента в ВКВС различных составов на их вязкость, а также пористость и прочность вяжущего.

В работе [23] была поставлена задача получить спеченную керамику на основе ВКВС боксита. Исходный китайский боксит в виде шамота, полученного во вращающейся печи (обжиг около 1600 °С), содержал, мас. %: Al_2O_3 в пределах 89, SiO_2 4, TiO_2 3,8, Fe_2O_3 1,2; фазовый состав по данным РФА, об. %: корунд 80–85, муллит 3–5, алюминаты железа и стеклофаза — остальное. Если при изготовлении многих видов керамики на основе Al_2O_3 используют специальные модифицирующие многокомпонентные добавки, понижающие температуру спекания, то шамотированный боксит как бы самой природой «запрограммирован» на оптимальные условия спекания [23]. Для формования образцов применяли стабилизированные ВКВС боксита с повышенной дисперсностью частиц твердой фазы. При этом последние характеризовались пониженной полидисперсностью ($K_n = 5,6 \div 8,0$) при значении медианного диаметра частиц в пределах 1,5–3,0 мкм, $d_{\text{max}} < 20$ мкм. Несмотря на повышенную дисперсность, ВКВС имели повышенную концентрацию ($C_V = 0,65 \div 0,67$) и достаточно высокую текучесть, что позволяло получить шликерным литьем образцы с исходной пористостью 20–25 %. Это в 2 раза ниже пористости прессовок муллитовой керамики, согласно данным [10]. При исследовании образцов-отливок в виде балочек (7 × 7 × 70 мм) и кубов с ребром 30 мм после обжига при 1420–1450 °С оказалось, что при линейной усадке 6–7 % открытая пористость ниже 1 %, а $\rho_{\text{каж}}$ образцов-кубов 3,62 г/см³. Значения $\sigma_{\text{изг}}$ при этом достигали 200 МПа.

Приведенные сведения о спекании отливок, не содержащих ВДКС, кардинально отличаются от данных о композиционных ВКВС (боксит + ВДКС), что детально представлено как в настоящей, так и в предшествующих статьях этой серии [2, 3–7].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И ВТОРИЧНОЕ МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЕ

Для материалов на основе ВКВС боксита без добавки ВДКС характерно обычное спекание без заметного проявления муллитизации, сопровождаемого ростом огнеупора [3, 7]. Для тех же материалов, содержащих значительную долю ВДКС, «классическое» спекание проявляется только в области относительно низких (1100–1150 °С) температур, затем превалирует процесс муллитизации, сопровождающийся относительным ростом их пористости [3–7]. На рис. 3 представлены сопоставительные данные о зависимости линейной усадки или роста, кажущейся плотности и открытой пористости от температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С выдержка 2 ч) для образцов двух типов на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС).

Образцы согласно данным, приведенным в статье [5], различаются не только содержанием ВДКС (см. рис. 3), но и дисперсностью частиц твердой фазы. Если для состава 1 содержание частиц менее 1 мкм 8 %, то для состава 2 — 15 %. Существенное различие отмечается и по содержанию крупных (40–100 мкм) частиц в сопоставляемых ВКВС — 19,5 и 5,0 % соответственно.

Из рис. 3, а следует, что заметная усадка образцов начинается при температуре, превышающей 900 °С. При этом в интервале 1000–1200 °С для образцов двух составов отмечаются достаточно близкие значения линейной усадки — около 0,4 % для состава 1 и 0,5 % — для состава 2. Однако уже после повышения температуры обжига до 1250 °С происходит значительный рост образцов, компенсирующий предшествующую усадку. Столь необычный характер поведения изучаемых материалов при обжиге обусловлен тем обстоятельством, что в отмеченном интервале температур кроме обычного спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой) параллельно начинает проявляться процесс муллитобразования, сопровождаемый ростом образцов [12, 15]. По мере повышения температуры эффект муллитизации превалирует над спеканием, поэтому проявляется значительный рост образцов.

Между тем максимальные показатели роста для сопоставляемых материалов существенно различаются: 2,0 % для состава 1 и 0,9 % для

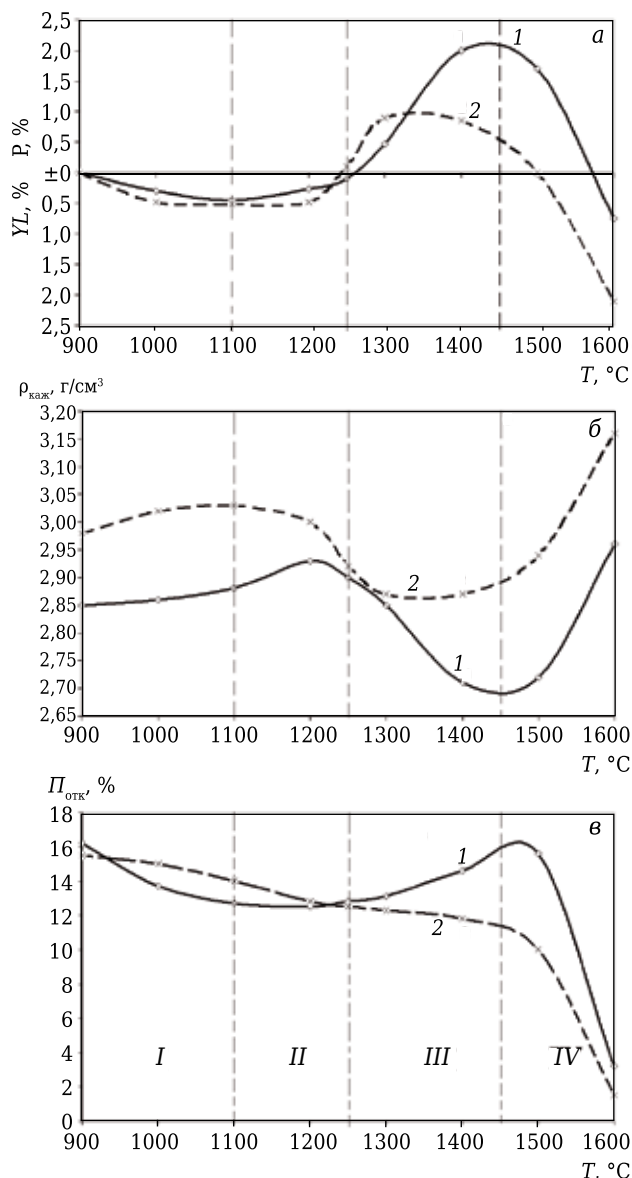


Рис. 3. Влияние температуры T обжига с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °C — 2 ч) на показатели усадки Y_L или роста P (а), кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ (б) и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ (в) образцов на основе ВДКС, содержащих 11 % ВДКС (составы 1 образцов) и 5,5 % (составы 2 образцов); I–IV — характерные интервалы температур

состава 2. Это обусловлено тем, что содержание ВДКС, которое в значительной степени определяет объем образовавшегося в материале вторичного муллита, для состава 2 в 2 раза ниже, чем для состава 1. Следует отметить также, что для состава 1 максимальный показатель роста отмечается при 1400 °C, для состава 2 — при 1300 °C. Можно предположить, что это различие обусловлено тем же фактором — по мере повышения содержания вторичного муллита повышается температура (или продолжительность) окончания процесса вторичного муллитобразования. Как следует из характера кривых на рис. 3, процесс спекания замуллитизированного

материала (наличие значительной усадки после роста) для состава 1 проявляется после температуры обжига 1500 °C, для состава 2 — 1400 °C.

На рис. 3, б показаны соответствующие зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$. Показатели $\rho_{\text{каж}}$ для исходных образцов состава 1 находятся в пределах 2,86–2,88 г/см³, состава 2 — в пределах 2,97–3,0 г/см³. Аналогичные значения $P_{\text{отк}}$ составляют 16–17 и 15–16 % соответственно, т. е., несмотря на различие в составе и дисперсности ВДКС, значения исходной пористости для сопоставляемых материалов были весьма близкими (см. рис. 3, в).

Из анализа изменения Y_L , P , $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ от температуры очевиден сложный характер зависимости, определяемый параллельно протекающими процессами как спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой Y_L), так и вторичного муллитобразования, сопровождающегося ростом образцов и понижением их плотности с соответствующим ростом пористости. В связи с этим представляется целесообразным выделить специфические интервалы температур (I, II, III, IV), каждый из которых характеризует отмеченные особенности влияния T на рассмотренные показатели (см. рис. 3).

Для интервала температур I (900–1100 °C) характерно обычное для керамических и огнеупорных материалов спекание (уплотнение), сопровождаемое определенной усадкой Y_L , ростом $\rho_{\text{каж}}$ и уменьшением $P_{\text{отк}}$. В интервале температур II (1100–1250 °C) параллельно протекают процессы как спекания, так и муллитизации. Из рис. 3, а следует, что несмотря на повышение T с 1100 до 1200 °C показатели усадки образцов не увеличиваются, а при повышении T до 1250 °C даже уменьшаются вследствие превалирования процесса муллитизации над спеканием. Основной этап муллитизации изученных материалов осуществляется в интервале температур III (1250–1450 °C). На этом этапе достигаются максимальный рост и минимальная $\rho_{\text{каж}}$. Значительная степень спекания, сопровождаемая усадкой, ростом $\rho_{\text{каж}}$ и понижением $P_{\text{отк}}$, характерна для интервала температур IV (выше 1450 °C).

Из рис. 3, в следует, что состав образцов определяет характер зависимости различных показателей от температуры обжига. Так, для образцов с меньшим содержанием ВДКС (состав 2) процесс значительного роста или муллитизации начинается при меньших значениях T , чем необходимая для материала с большим содержанием ВДКС (состав 1). Если максимальное значение роста (2,0 %) для образцов состава 1 отмечается при 1400 °C, то для образцов состава 2 — при 1300 °C. Между тем максимальные показатели роста различаются примерно в 2 раза: 2,0 % для состава 1 и 0,9 % для состава 2. Обусловлено это исходным содержанием ВДКС

в материале, которое определяет объем образовавшегося в нем муллита, а соответственно, и показатель роста. Несмотря на сопоставимые значения исходной пористости образцов состава 1, в интервале температур 1250–1500 °С характерен значительный (2,5 %) рост пористости по сравнению с этим показателем в интервале II. Для состава 2 он отсутствует. После обжига при 1600 °С $P_{\text{отк}}$ понижается до 3 и 1,5 % для образцов составов 1 и 2 соответственно. В отличие от материалов, обожженных при T ниже 1400–1450 °С, материалы после обжига при 1600 °С характеризуются значительной закрытой пористостью. Исходя из представленных на рис. 3, б данных по $\rho_{\text{каж}}$ и ориентировочных значений истинной плотности материалов после их обжига при 1600 °С на уровне 3,40 и 3,50 г/см³ для составов 1 и 2 соответственно, расчетные значения истинной пористости для них составят 14 и 10 % ориентировочно. С учетом открытой пористости 3 и 1,5 % закрытая пористость материалов составов 1 и 2 после обжига при 1600 °С будет равна 11,0 и 8,5 %. Как показано в работе [6], материалы составов 1 и 2 существенно различаются по показателям предела прочности при изгибе после обжига в интервале 1400–1600 °С. Так, $\sigma_{\text{изг}}$

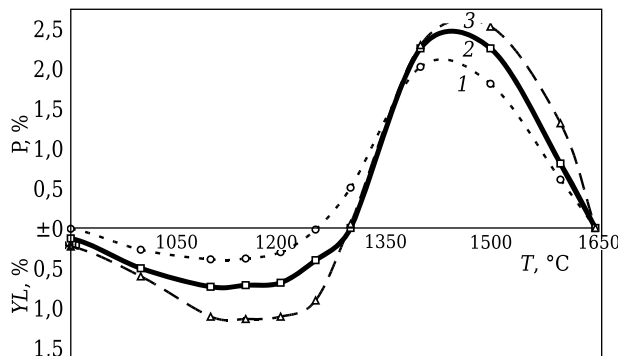


Рис. 4. Влияние температуры обжига T с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С выдержка 2 ч) на показатели усадки Y_L и роста P исходных образцов (1) и образцов с содержанием глины: 2 — 5,0 %; 3 — 10 %

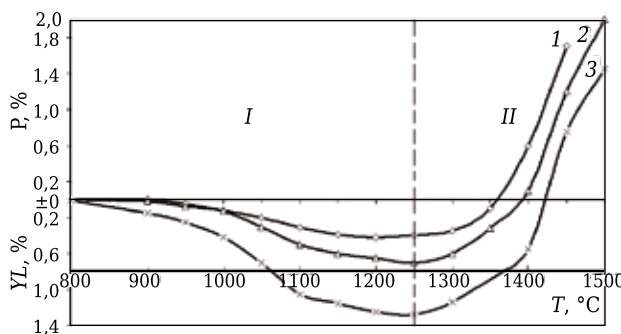


Рис. 5. Влияние температуры неізотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин на показатели линейной усадки Y_L и роста P образцов на основе ВДКС: 1 — исходной; 2 — с добавкой 5 % глины; 3 — с добавкой 10 % глины; I и II — интервалы температур преобладающей усадки и роста

для материала состава 2 (с пониженным содержанием ВДКС) находится в пределах 125–130, состава 1 — в пределах 90–100 МПа. Отмеченная разница вполне объяснима различными показателями пористости сопоставляемых материалов (см. рис. 3, в).

Как показано в предыдущих статьях настоящей серии [7, 8], добавки огнеупорной глины в ВКВС композиционного состава оказывают существенное влияние на показатели как усадки, так и роста в процессе изотермического обжига образцов. Это следует из рис. 4, где представлены данные об усадке и росте образцов исходного состава 1 и составов с добавками 5 и 10 % глины.

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ И ВТОРИЧНОГО МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

Для образцов всех изученных составов обнаружен значительный эффект их спекания в режиме неізотермического нагрева [5–8]. Эффект проявляется в процессе как нагрева до заданной температуры неізотермического обжига [5], так и неізотермического нагрева в dilatометре [6–8]. На рис. 5 в качестве иллюстрирующего примера показано влияние температуры неізотермического нагрева в dilatометре на усадку и рост образцов трех составов.

Из рассмотренных и проанализированных данных очевиден значительный эффект спекания (усадки) образцов в режиме их неізотермического нагрева. В этом отношении выявленный эффект сопоставим с характерным для материалов на основе плавленного кварца [24–26]. В значительной мере процесс как спекания, так и муллитизации протекает в режиме неізотермического нагрева до заданной температуры обжига.

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур представляется целесообразным сопоставить и проанализировать уровень линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах неізотермического нагрева (см. рис. 5) и изотермической выдержки при обжиге образцов (см. рис. 3, 4). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении ТКЛР в dilatометре и в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одинаковой (5 °С/мин, или 300 °С/ч).

В связи с этим вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или

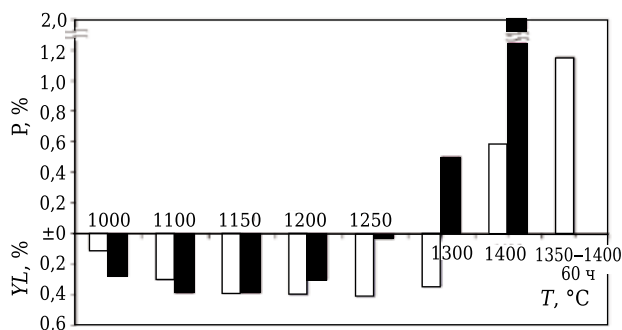


Рис. 6. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) для образцов на основе исходной ВКВС

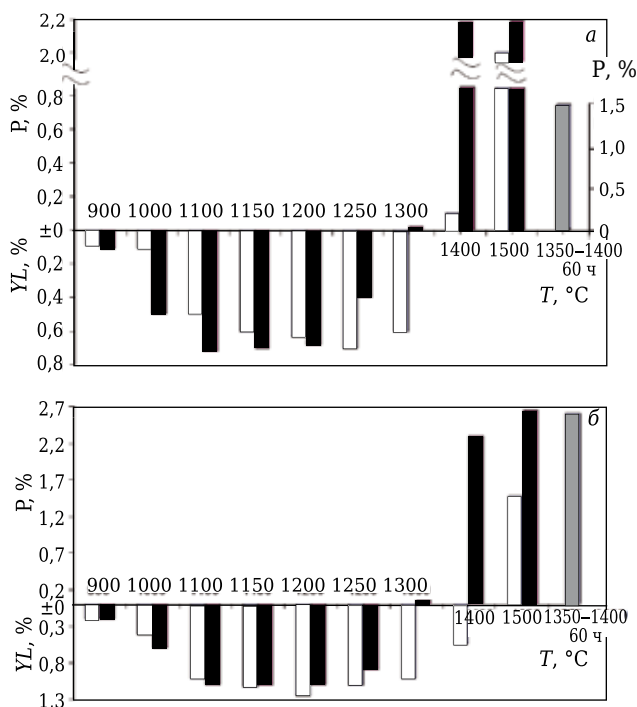


Рис. 7. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на линейные размеры образцов с добавкой 5 (а) и 10 % (б) глины, а также на образцы после длительного обжига ▨

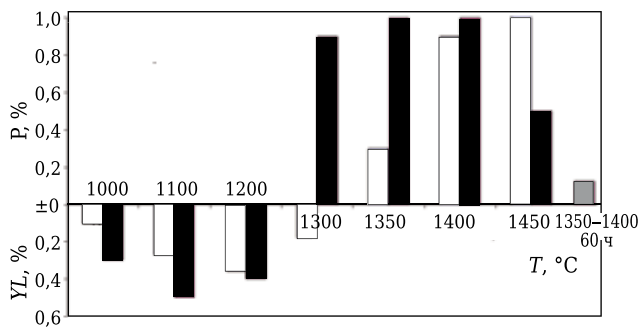


Рис. 8. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на линейные размеры образцов с пониженным содержанием SiO_2 (см. п. 6 в таблице статьи [5]); ▨ — обжиг образцов в динасовой печи с выдержкой 60 ч при 1350–1400 °C

роста, как образцы при нагреве в dilatометре до соответствующей температуры. В этой связи сопоставительный анализ показателей усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен применительно к поведению образцов четырех составов. Два из них соответствуют пунктам 1 и 6 в таблице статьи [5], третий и четвертый содержат добавки 5 и 10 % огнеупорной глины к составу 1. На рис. 6–8 в виде гистограмм в широкой области температур сопоставлены значения усадки или роста образцов этих составов в процессе неизотермического нагрева и изотермического спекания с выдержкой 1 ч. Кроме того, на рис. 6–8 показан рост образцов после их продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (около 60 ч в области 1350–1400 °C) [6, 7].

Из рис. 6, где представлены рассматриваемые данные для исходных (п. 1 таблицы в статье [5]) образцов, следует, что при температурах 1000 и 1100 °C значения усадки после изотермического спекания (1 ч) заметно превышают аналогичные показатели в процессе неизотермического нагрева до той же температуры. Однако при ее повышении до 1150 °C эти показатели становятся равными, а при 1200 °C значения YL при неизотермическом нагреве превышают показатели, полученные при изотермическом спекании.

При дальнейшем повышении температуры до 1250 °C значения YL образцов после изотермического спекания многократно меньше, чем после неизотермического нагрева. Отмеченная особенность сопоставляемых данных обусловлена тем, что в интервале температур 1150–1250 °C постепенно нарастает интенсивность процесса муллитобразования, сопровождающегося линейным ростом. Это нивелирует эффект спекания или усадки. С повышением температуры до 1300 °C отмечается существенный рост (0,5 %) подвергнутых изотермическому обжигу образцов, свидетельствующий о преимущественном муллитобразовании; для образцов, подвергнутых нагреву до той же температуры, отмечается усадка 0,35 %. При температуре до 1400 °C для образцов неизотермического нагрева характерен существенный (0,57 %) рост, который значительно (в 3,5 раза) выше для образцов, подвергнутых обжигу при той температуре. Образцы после продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (около 60 ч при 1350–1400 °C) характеризуются ростом 1,15 %.

Из аналогичных данных, представленных на рис. 7, а для образцов, содержащих 5 % глины, следует, что в области 900–1200 °C значения YL выше для материалов, подвергнутых изотермическому спеканию. Однако при 1250 °C значительно большая усадка характерна для образцов после неизотермического нагрева, при 1300 °C в первом случае проявляется усадка, во втором — начальная стадия роста. При 1400 °C

отмечается значительный рост образцов после изотермического обжига (2,2 %) и многократно меньший (0,1 %) образцов после неизо-термического нагрева. При повышении температуры до 1500 °С эта разница становится незначительной. Многочасовой обжиг образцов в динасовой печи сопровождается ростом 1,5 %.

Для образцов с 10 % глины (рис. 7, б) в интервале 900–1100 °С разница в показателях Y_L минимальна, а при 1200 и 1250 °С значения усадки образцов после неизо-термического нагрева выше по сравнению с этими показателями после изотермического обжига. После нагрева до 1300 и 1400 °С отмечается усадка образцов, после изотермического обжига — рост. Значительный рост образцов происходит в результате нагрева до 1500 °С и обжига при этой температуре (1,47 и 2,63 % соответственно). Весьма высокий показатель роста (2,6 %) образцов отмечается после продолжительного обжига в динасовой печи.

На рис. 8 рассматриваются данные для образцов на основе ВКВС с минимальным (5,5 %) содержанием ВДКС (см. п. 6 в таблице статьи [5]).

При 1000 и 1100 °С значения усадки после изотермического спекания существенно превышают значения Y_L в процессе неизо-термического нагрева. При 1200 °С разница существенно уменьшается. При 1300 °С характер изменений линейных размеров образцов становится противоположным — для неизо-термического нагрева отмечается незначительная (0,18 %) усадка, после обжига с выдержкой 1 ч — существенный (0,9 %) рост.

При повышении температуры до 1350 и 1400 °С происходит рост образцов в процессе как нагрева, так и изотермического обжига. По мере роста температуры с 1350 до 1450 °С показатели роста образцов неизо-термического нагрева существенно (с 0,3 до 1,05 %) увеличиваются. При максимальной температуре изотермического спекания (1450 °С) показатели роста образцов в 2 раза ниже, чем у образцов после нагрева. Это свидетельствует о значительном спекании при этой температуре образцов, замуллитизированных в процессе нагрева. Существенным отличием от предыдущих материалов (см. рис. 6, 7) для данного случая является весьма низкий (0,13 %) рост образцов после длительного пребывания в печи для динаса.

Рассмотренные и проанализированные данные, представленные на рис. 6–8, свидетельствуют о следующем. По мере повышения температуры в интервале 900–1250 °С доля усадки, соответствующей стадии неизо-термического нагрева, в общем ее показателе постепенно возрастает. Так, если при 1000 °С доля усадки, достигаемой в процессе нагрева в «активном» интервале температур от 850–900 до 1000 °С (продолжительность 20–30 мин), в общем показателе усадки (нагрев + изотермическая выдержка 1 ч) для

данных, представленных на рис. 6–8, составляет 41, 24, 71 и 60 %, то при повышении температуры до 1100 °С эта доля (см. рис. 6, 7) увеличивается до 80, 68, 95 % соответственно. Между тем уже при 1150 °С значения усадки практически совпадают (см. рис. 6 и 7, б) или различаются незначительно (рис. 5 и 7, а). Отмеченная особенность, а именно низкая степень спекания образцов в процессе изотермической выдержки, обусловлена нарастающей муллитизацией по мере повышения температуры. Процесс препятствует уплотнению или усадке материала вследствие проявления эффекта его роста.

На рис. 6 и 7, б видно, что в процессе изотермической выдержки образцов при 1200 °С происходит их заметный рост. Это приводит к частичному нивелированию усадки, достигнутой в процессе предшествующего неизо-термического нагрева. При повышении температуры до 1250 °С разница значительно увеличивается. При 1300 °С при неизо-термическом нагреве проявляется усадка, при изотермическом обжиге — незначительный (см. рис. 7, а) или значительный (см. рис. 6) рост. При 1400 и 1500 °С рост образцов, прошедших изотермический обжиг (выдержка 1 ч), во всех случаях превышает эти показатели образцов неизо-термического нагрева.

Рост образцов, подвергнутых длительному нагреву в печи для обжига динаса (около 60 ч в области температур 1350–1400 °С), существенно зависит от их состава. Если для исходных образцов (см. рис. 6) рост составляет 1,15 %, то для образцов с содержанием 5 и 10 % глины — 1,5 и 2,6 % соответственно. Минимальный показатель роста (0,11 %) характерен для образцов с минимальным содержанием ВДКС (см. рис. 8).

Основное отличие исследованных материалов (см. рис. 6–8) заключается в различном содержании в их составе оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , определяющих процесс муллитобразования и количественный выход синтезированного продукта — муллита. Сопоставительный анализ данных, представленных на рис. 6–8, позволяет сделать аргументированный вывод о том, что показатели роста образцов как в области высоких температур их обжига (1400, 1500 °С), так и после длительного нагрева в печи для обжига динаса в первую очередь определяются исходным содержанием в их составе SiO_2 .

Таким образом, рассмотрены общие закономерности образования первичного и вторичного муллита в технологии керамических и огнеупорных материалов высокоглиноземистого состава. Изучено влияние неизо-термического нагрева в интервале 20–1500 °С в высокотемпературном dilatометре и изотермического обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и вторичного муллитобразования, происходящие в образцах на основе ВКВС бок-

сита с различным содержанием ВДКС, а также с добавками огнеупорной глины. Полученные при этом данные об усадке образцов при спекании и их росте в процессе образования вторичного муллита при неизотермическом нагреве в dilatометре сопоставлены с показателями усадки и роста после обжига при 900–1500 °С с изотермической выдержкой 1 ч. Максимальная усадка образцов всех составов в интервале 0,4–1,3 % отмечается при неизотермическом нагреве в области 1200–1250 °С или после изотермического обжига при 1100–1200 °С. В интервале 1250–1450 °С отмечается рост образцов (2,0–2,5 %) за счет эффекта муллитизации. При повышении

температуры до 1500–1600 °С отмечается спекание замуллитизированного материала, сопровождаемое незначительной усадкой.

В отличие от традиционной двухстадийной технологии с предварительным синтезом муллита в ВКВС-технологии высокоглиноземистых огнеупоров реализована одностадийная технология их получения. Рост образцов после высокотемпературного обжига определяется содержанием в них SiO₂, что свидетельствует об образовании в материале вторичного муллита, занимающего определенный объем.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **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.
2. **Пивинский, Ю. Е.** 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.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
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.** 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.
6. **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 композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.
8. **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. 25–31.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.
10. **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 // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.
11. **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.
12. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет инжиниринг, 2007. — 752 с.
13. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / 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.

12. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шахметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

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

14. **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 // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

15. **Sepulveda, P.** Characterization and properties of refractory grade bauxites / P. Sepulveda, A. R. Studert, V. C. Pandolfelli // *Interceram.* — 1999. — Vol. 48, № 6. — P. 398–406.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

17. **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.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Получение водных суспензий муллита и исследование их реологических и технологических свойств / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз // Огнеупоры. — 1980. — № 3. — С. 45–50.

Pivinskii, Yu. E. Aqueous suspensions of mullite: Their theology and the properties of cast products from them / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevez // *Refractories.* — 1980. — Vol. 21, № 3. — P. 177–182.

19. **Бевз, В. А.** Получение муллитовой керамики методом шликерного литья / В. А. Бевз, Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1982. — № 3. — С. 25–27.

Bevez V. A. Obtaining mullite ceramics by slip casting / V. A. Bevez, Yu. E. Pivinskii // *Glass and Ceramics.* — 1982. — Vol. 39, № 3. — P. 150–153.

20. **Пивинский Ю. Е.** Реологические свойства высокоглиноземистых суспензий / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // Огнеупоры. — 1981. — № 5. — С. 48–52.

Pivinskii Yu. E. Reological and binding properties of high-alumina suspensions / Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin // *Refractories.* — 1981. — Vol. 22, № 5. — P. 292–298.

21. **Митякин, П. Л.** Получение и некоторые свойства высокоглиноземистого керамобетона / П. Л. Митякин, Ю. Е. Пивинский, Л. П. Иванова // Огнеупоры. — 1982. — № 2. — С. 54–56.

Mityakin, P. L. Production and properties of high-alumina ceramic concrete / P. L. Mityakin, Yu. E. Pivinskii, L. P. Ivanova // *Refractories.* — 1982. — Vol. 23, № 1/2. — P. 97–100.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсионная среда, стабилизация и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1987. — № 12. — С. 9–14.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binder suspensions. Dispersions medium, stabilization, and binding properties / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 1988. — Vol. 28, № 11/12. — P. 635–642.

23. **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. Ordanyan [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 124–130.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.

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

25. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material, porosity and strength / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *J. Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobalitzation / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Ind. Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373. ■

Получено 07.12.15

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