# 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 666.762.11.046.4

# 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<sup>\*</sup>

На образцах, полученных из ВКВС боксита, а также на дополнительно содержащих реактивный глинозем СТС-30, изучено влияние температуры обжига на показатели усадки или роста, пористости и предела прочности при изгибе. Для материалов всех составов характерны интервалы температур преимущественного спекания (900–1200 °C), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом (1200–1400 °C), спекания или усадки замуллитизированного материала (1400–1600 °C).

**Ключевые слова:** *ВКВС, боксит, реактивный глинозем, кварцевое стекло, спекание, муллитизация, неизотермический нагрев, усадка, рост, предел прочности при изгибе.* 

рименительно к технологии высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов различного назначения материал их матричной системы может характеризоваться различным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому перспективными могут оказаться не только хорошо изученные ВКВС боксита с добавкой высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [1-4], но и ВКВС, полученные на основе высокочистых видов реактивного глинозема [4], а также бинарные системы, полученные на основе этих ВКВС [5-7]. При этом следует отметить, что один из возможных резервов развития технологии высокоглиноземистых ВКВС и керамобетонов состоит в следующем. До последнего времени в технологии керамобетонов преимущественно использовали рядовые сырьевые материалы, характеризующиеся значительным содержанием примесей. Это ведет к неизбежному ухудшению ряда их характеристик (например, к понижению высокотемпературной прочности). Поэтому при-

\* Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г.,части 4–7
— в № 2, 4, 6 и 10 за 2016 г.

⊠ Ю. Е. Пивинский E-mail: pivinskiy@mail.ru менение для производства керамобетонов высокочистых и синтетических сырьевых материалов, которые являются обычными для производства огнеупорных бетонов, позволит повысить уровень показателей свойств керамобетонов до значений, превышающих показатели самых совершенных низкоцементных бетонов [1, с. 650].

В частности, о перспективности создания муллитокорундовых керамобетонов свидетельствуют результаты наших предварительных исследований, проведенных с использованием достаточно чистого муллита, который в опытном порядке был синтезирован на Первоуральском динасовом заводе. На основе чистого муллита были получены ВКВС с объемной концентрацией  $C_V = 0,75$ . Процессы вибропрессования и вибролитья керамобетонов с корундовым заполнителем осуществляли при влажности 3,2 и 4,5 % [8].

В настоящей работе изучено влияние температур нагрева и изотермического обжига на свойства образцов, как полученных на основе обожженного китайского боксита с содержанием 11 % ВДКС, так и содержащих дополнительно 10 и 30 % высокочистого (99,9 %) реактивного глинозема марки СТС-30 (производство фирмы Almatis).

## ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБРАЗЦОВ

В отличие от предшествующих работ этой серии публикаций [9-16], где в качестве исходно-

го использовали китайский бокситовый шамот, обожженный во вращающейся печи (марка RotaHD), в настоящей работе ВКВС были получены на основе аналогичного шамота MID, обожженного в шахтных печах. Как показано в статье [9], между этими разновидностями боксита существует разница в плотности (пористости) и химическом составе. По сравнению с бокситом марки RotaHD шамот марки MID характеризуется несколько меньшим содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и большим SiO<sub>2</sub> [9].

Исходный для получения ВКВС шамот марки MID содержал 88 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6 % SiO<sub>2</sub>. Мокрое измельчение суспензий смешанного состава (89 % боксита + 11 % ВДКС) осуществлялось в промышленной шаровой мельнице в щелочной области рН. Полученную ВКВС стабилизировали посредством гравитационного механического перемешивания [12], а перед отливкой образцов дополнительно разжижали введением 0,05 % FL30. Исходная ВКВС характеризовалась плотностью 2,73 г/см<sup>3</sup>,  $C_V = 0,70$ , влажностью 11,5 % и условной вязкостью 7 °Е.

Реологические свойства исходной ВКВС и ее же после дополнительного разжижения представлены на рис. 1.

Кривые 1 и 2 рис. 1 показывают тиксотропнодилатантный характер течения, характеризуемый примерно трехкратным падением эф-



**Рис. 1.** Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига исходной ВКВС на основе боксита марки MID (1) и после ее дополнительного разжижения (2)



**Рис. 2.** Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение по размерам частиц ВКВС на основе боксита марки MID

фективной вязкости при повышении скорости сдвига до 9 (кривая 1) и 30 с<sup>-1</sup> (кривая 2) соответственно. При дальнейшем увеличении скорости сдвига є отмечается существенный рост вязкости, обусловленный дилатансией [1, 17]. Для ВКВС после введения добавки FL30 характерно не только заметное понижение вязкости в области средних значений скорости сдвига (10-50 с<sup>-1</sup>), но и более резкое — в области ее высоких значений. Так, при  $\dot{\epsilon}$  = 145 с<sup>-1</sup> вязкость для кривой 2 в 6,5 раза ниже, чем для кривой 1. Из приведенных данных следует, что дополнительное разжижение не только расширяет интервал минимальных значений вязкости, но и резко уменьшает дилатансию ВКВС. Благодаря высокой исходной концентрации ВКВС, сочетающейся с низкой ее вязкостью, кажущаяся пористость отливок. полученных шликерным литьем, находилась в пределах 15-16 %.

Дисперсность и зерновое распределение частиц твердой фазы рассмотренной ВКВС боксита, содержащей 11 % ВДКС, показаны на рис. 2.

Данные об интегральном и дифференциальном распределениях частиц получены с использованием лазерного анализатора «ShimadzuSALD-2300». Очевиден полидисперсный состав частиц твердой фазы — от коллоидных (6 % менее 0,5 мкм) до зернистых (2 % крупнее 50 мкм) при значении медианного диаметра частиц  $d_m = 7,6$  мкм. Содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 15, 41 и 56 % соответственно. Коэффициент полидисперсности  $K_{n}$ , характеризующийся соотношением  $K_{80}/K_{20}$ [1, 2], равен 17, что оптимально для получения полуфабриката с высокой плотностью упаковки частиц.

Дополнительный компонент ВКВС смешанного состава — глинозем марки СТС-30 характеризуется [2, 5, 7] значительно более высокой степенью дисперсности по сравнению с представленной на рис. 2 для ВКВС боксита. Так, содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм в порошке глинозема СТС-30 составляет 30, 75 и 95 % соответственно, значение  $d_m = 1,6$  мкм, т. е. почти в 5 раз меньше, чем в базовой ВКВС (см. рис. 2). Высокая степень дисперсности глинозема этого вида в существенной степени определяет

> реотехнологические свойства суспензий на его основе. В работах [5, 18] было изучено влияние диспергирующих (дефлокулирующих) глиноземов, производимых фирмой «Almatis», на реологические свойства суспензий на основе глинозема СТС-30. Исходные суспензии (без введения добавок) влажностью 20,5–32,0 % имеют тиксотропный характер течения, а после введения оптимального количества дисперган

та ADS 3 при пониженной влажности проявляется тиксотропно-дилатантный характер течения. Если при повышении *є́* от 3 до 50 с<sup>-1</sup> наблюдается уменьшение п (примерно в 4 раза), как в обычных тиксотропных системах, то в дальнейшем отмечается ее заметный рост. При повышении влажности тиксотропный характер течения выражен менее заметно, чем в исходной суспензии сопоставимой влажности. Показатели η дефлокулированной суспензии при низких значениях έ при этом в 8-10 раз ниже, чем характерные для исходной. Введение дисперганта позволяет повысить  $C_v$  от 0.50 до 0.65. Следует отметить. что для этих суспензий с высокодисперсным зерновым составом твердой фазы значение С<sub>V</sub> = = 0,65 является высоким и сопоставимым с показателем для ВКВС.

Порошок глинозема СТС-30 в состав базовой ВКВС боксита\* в количестве 10 и 30 % от общей массы по твердому вводили в увлажненном состоянии с последующим смешиванием, затем отливали образцы. При содержании глинозема 10 и 30 % показатели  $C_V$  смешанной ВКВС понижались до 0,68 и 0,65 по сравнению с исходным  $C_V = 0,70$ . Если для ВКВС с 10 % глинозема ха-



Рис. 3. Зависимость относительного изменения линейных размеров Δ*L*/*L*<sub>0</sub> образцов на основе ВКВС боксита марки MID от температуры нагрева (*a*) и образцов, содержащих 30 % глинозема СТС-30 (*б*), в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2) (указано стрелками). Области температур: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста; IV — спекания и усадки замуллитизированного материала

рактер течения был близок к представленному на рис. 1, то для ВКВС с 30 % преобладал тиксотропный характер течения. Вследствие этого показатели пористости составили 17,5 и 21 % для отливок с 10 и 30 % глинозема соответственно.

Если содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в исходной ВКВС боксита составляет 78,3 и 16,3 %, то в ВКВС с добавкой 10 и 30 % глинозема содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается до 80,5 и 84,7, а SiO<sub>2</sub> понижается до 14,6 и 11,4 % соответственно. В соответствии с этим содержанием муллитообразующих оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> показатель кремнеземистого модуля (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) для исходной ВКВС боксита равен 4,8, а для ВКВС с 10 и 30 % дополнительного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 5,5 и 7,43 соответственно. Молярное соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> для муллита 2,55 [9], поэтому из приведенных данных очевиден вывод о том, что в случае конечной муллитизации материалов его доля в них будет заметно различаться и ориентировочно составит 53, 46 и 34 %.

Следовательно, в конечном замуллитизированном материале на основе ВКВС боксита преобладающей фазой будет муллит, а при 30 %-ном содержании СТС-30 — корунд.

Введение высокодисперсного глинозема СТС-30 в ВКВС сопровождается существенным увеличением в их составе высокодисперсных частиц, что должно способствовать ускорению процесса спекания, а возможно, и муллитообразования. Из ориентировочного расчета следует, что в отливках с 30 % глинозема СТС-30 содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 19,5, 51 и 68 %, что на 20-25 % больше, чем в исходных отливках на основе ВКВС боксита.

### СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ИХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

В предшествующих статьях [14, 15] настоящей серии публикаций было показано, что эффективным методом изучения процессов спекания и вторичного муллитообразования является определение линейных изменений образцов в процессе их неизотермического нагрева при помощи высокотемпературного дилатометра системы «NetzschDil 402» (Германия). При этом во всем интервале температур (до 1500 °C) скорость нагрева принимается постоянной и составляет 5 °C/мин, или 300 °C/ч.

На рис. З представлена зависимость относительного изменения линейных размеров образцов на основе BKBC боксита марки MID в процессе их нагрева до 1500 °C (кривые 1) и последующего охлаждения (кривые 2) и образцов, содержащих 30 % глинозема СTC-30.

Из рис. З следует, что относительно характера изменений линейных размеров образца в процессе нагрева до 1500 °С можно выделить четыре области температур. В первой из них

28

<sup>\*</sup> В дальнейшем отливки и материалы без добавки глинозема будут обозначаться как состоящие из ВКВС боксита, хотя все они содержат 11 % ВДКС.

(I) до 900 °C отмечается линейное увеличение размеров, определяемое показателем теплового расширения материала. Во втором интервале температур (II) от 900 до 1300 °C протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой образца. Третий интервал температур (III) соответствует значительному росту образца, определяемому процессом муллитизации материала. Эффект увеличения размеров образца в процессе муллитизации преимущественно обусловлен уменьшением истинной плотности материала. На заключительном этапе повышения температуры в интервале от 1450 (*a*) или 1430 (*б*) до 1500 °C отмечается процесс спекания замуллитизированного материала.

С учетом практически прямолинейной зависимости коэффициента термического расвысокоглиноземистых материалов ширения от температуры количественно оценивать как усадку, так и рост образцов в процессе нагрева предложено [14, 15] при помощи экстраполированной прямой теплового расширения материала после 900 °C. Разница между экстраполированной прямой и кривой 1 показывает, что при неизотермическом нагреве образца (см. рис. 3, a) до 1000, 1100 и 1200 °С усадка в процессе спекания, протекающего в этом интервале температур, составляет 0,075, 0,2 и 0,3 % соответственно. При нагреве до 1300 °С начинает проявляться процесс муллитизации, что обусловливает некоторое уменьшение усадки (до 0,2 %). При повышении температуры до 1350 °C рост образца по сравнению с максимальной усадкой (при 1200 °C) составляет 0,3 %. Аналогичные показатели роста при достижении температуры 1400 и 1450 °С увеличиваются до 1,20 и 2,5 % соответственно. Однако по отношению к размеру исходного образца показатель роста заметно ниже. Это следует из обратного хода зависимости его линейных размеров в процессе охлаждения (кривая 2), что обусловлено компенсацией предшествующей усадки.

Из рис. 3, б следует, что для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, данные по усадке и росту (кривая 1) существенно отличаются от аналогичных значений, представленных на рис. 3, *а.* Так, показатели усадки при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300 °С составляют 0,10, 0,30, 0,55 и 0,59 % соответственно. Максимальное значение усадки при этом достигается после нагрева до 1250 °С и составляет 0,64 %, что в 2 раза превышает аналогичный показатель рис. 3, *а.* 

В интервале температур от 1250 до 1430 °C отмечается рост образца, обусловленный его муллитизацией. По отношению к точке максимальной усадки (при 1250 °C) рост при 1430 °C составляет 1,3 %. Однако с учетом того, что при этом компенсируется предшествующая значительная усадка по отношению к экстраполированной прямой теплового расширения, рост уменьшается до 0,5 %. Отмеченные показатели роста существенно ниже, чем представленные на рис. 3, *а.* Значительная разница отмечается также в показателях температур интервала IV, соответствующего спеканию замуллитизированного материала. При этом значительная усадка (около 0,6 %) отмечается не только при повышении температуры нагрева с 1430 до 1500 °С, но и при понижении в процессе охлаждения в интервале 1500–1400 °С (0,3 %). Вследствие этого измеряемая усадка образца в процессе неизотермического нагрева до 1500 °С и последующего охлаждения составляет 0,62 %, что следует из разницы, соответствующей кривым 1 и 2 в области температур ниже 800 °С.

Следует отметить, что в процессе неизотермического нагрева до 1500 °С достигается практически полное образование вторичного муллита [8, 13–15].

Из данных, представленных на рис. 3, *a*, следует, что с учетом скорости нагрева 5 °С/мин (или 300 °С/ч) продолжительность пребывания образца в интервале II, соответствующем первичному спеканию (или усадке) составляет 1 ч, а в интервале III (муллитизации) — 30–35 мин. Косвенным доказательством того, что за этот период (30 мин) в интервале температур III (см. рис. 3, *a*) достигается практически полная муллитизация материала, являются данные о влиянии повторного изотермического нагрева того же, что и на рис. 3, *a*, образца до 1500 °С на показатели изменения линейных размеров (рис. 4).

Из последнего следует, что в процессе нагрева до 1400 °C отмечается практически прямолинейная зависимость теплового расширения образца без каких-либо признаков усадки или роста, соответствующего возможной дополнительной муллитизации. При достижении 1400 °C происходит дополнительное (по сравнению с представленным на рис. 3) спекание, сопровождаемое заметной усадкой. Усадка отмечается как при повышении температуры с 1400 до 1500 °C, так и в процес-



**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения линейных размеров  $\Delta L/L_{\circ}$  образца на основе ВКВС боксита марки MID от температуры повторного нагрева в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2)

се охлаждения в том же температурном интервале. Дополнительная усадка при повторном неизотермическом нагреве, как это следует из сопоставления прямых 1 (нагрев) и 2 (охлаждение) рис. 4, составляет 0,24 %.

Из сопоставления прямой 2 рис. 3, *a*, а также прямых 1 и 2 рис. 4 следует, что показатель относительного теплового расширения образца в интервале температур от 20 до 1000 °C около 0,65 %. Исходя из предыдущих исследований [14, 15] и приведенных на рис. 3, 4 данных можно предположить, что исследуемый материал как после первичного, так и после вторичного нагрева характеризуется содержанием муллита 50-55 %.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Опытные образцы в виде отливок размерами 10 × 10 × 80 мм после их сушки подвергали обжигу в интервале 900-1600 °С с изотермической выдержкой 1 ч. После обжига образцов определяли их линейную усадку или рост, открытую пористость и плотность, а также предел прочности при изгибе.

На рис. 5 показана зависимость относительного изменения размеров образцов (усадки YL или роста P) образцов на основе BKBC боксита (1) и содержащих 10 (2) и 30 % (3) реактивного глинозема CTC-30 от температуры обжига 900-1600 °C с изотермической выдержкой 1 ч.

После термообработки при 900 °C зафиксирована незначительная усадка (от 0,04 % для кривой 1 до 0,11 % для кривой 3 рис. 5). Усадка существенно возрастает после обжига при 1000 °C (0,33-0,45 %). В интервале температур обжига 1100-1200 °C для образцов всех составов

значения YL находятся в относительно узком интервале значений (0,4-0,6 %). Обусловлено это тем, что при 1150-1200 °С, как это отмечено в предшествующих исследованиях [11-15], параллельно со спеканием начинается процесс муллитизации, который в определенной степени тормозит усадку.

Заметный рост образцов всех составов отмечается после их обжига при 1250 °С. Показатель находится в узком интервале (0,30-0,34). Таким образом, в интервале температур 1200-1250 °С за счет роста, обусловленного протеканием муллитизации, общий рост образцов различного состава (с учетом компенсации предшествующей усадки) колеблется от 0,7 до 0,9 %. Заметная разница в показателях роста образцов отмечается после их обжига при 1300 °С. Если для образца исходного состава (кривая 1) рост составляет 1,1 %, то для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, — только 0,46 %. Значительно большая разница между показателями роста образцов, соответствующих кривым 1 и 2 рис. 5, после их обжига при 1400 °С (2,34 и 1,5 % соответственно). Для образца с содержанием 30 % глинозема (см. рис. 5, кривая 3) при этой температуре обжига отмечается заметная (0,17 %) усадка.

В результате обжига образцов всех составов при 1500 °С происходит заметное спекание уже замуллитизированного материала, в связи с чем показатели роста, соответствующие кривым 1 и 2, понижаются до 1,58 и 0,22 %, а в соответствии с кривой 3 значение усадки достигает 1,89 %. При максимальной температуре обжига 1600 °С характерно значительное спекание образцов всех составов, вследствие чего усадка образцов всех составов, вследствие чего усадка образцов, соответствующих кривым 2 и 3 рис. 5, достигает 1,38 и 3,36 %, а у образца исходного состава (кривая 1) показатель роста уменьшается до 0,4 %.

Как следует из рис. 6, характер зависимости  $\Pi_{\text{отк}}$  образцов от температуры обжига в значительной мере находится в соответствии с аналогичными показателями усадки или роста образцов соответствующего состава. Исходные образцы (обжиг при 900 °C) характеризуются различными показателями исходной пористости — от 15,9 % (кривая 1) до 21 % (кривая 3). Разница в показателях  $\Pi_{\text{отк}}$  практически сохраняется при повышении температуры обжига до 1200 °C. При этом по сравнению с исходной  $\Pi_{\text{отк}}$  при 900 °C показатели ее уменьшаются примерно на 1,5 %, что находится в соответствии со значениями линейной усадки (см. рис. 5).



Рис. 5. Влияние температуры обжига на показатели линейных изменений (усадки и роста) образцов на основе боксита марки MID (1), а также образцов с содержанием 10 (2) и 30 % (3) реактивного глинозема СТС-30; I, II, III — интервалы температур преимущественного спекания, преобладающей муллитизации (или роста); спекания (или усадки) замуллитизированного материала

Заметный рост  $\Pi_{\text{отк}}$  отмечается после обжига образцов при 1250 °С, при повышении температуры обжига до 1300 °С он существенно увеличивается. Максимальные показатели роста  $\Pi_{\text{отк}}$  для образцов, соответствующих кривым 1 и 2, достигаются после обжига при 1400 °С, а для соответствующих кривой 3 — при 1300 °С. Характерно, что максимальный рост  $\Pi_{\text{отк}}$  при указанных температурах обжига отмечен для кривой 1 (4,9 %), а для кривых 2 и 3 он весьма близок (2,1–2,2 %). Это может свидетельствовать о различном содержании образующегося в этих материалах муллита.

Для образцов всех составов существенное спекание отмечается при повышении температуры обжига до 1500 и 1600 °С. Характерно, что в конечном итоге образцы, содержащие 10 и 30 % глинозема, спекаются до значений  $\Pi_{\text{отк}}$ , равных 2,2 и 1,6 %, тогда как для исходного образца (без добавки глинозема)  $\Pi_{\text{отк}}$  после обжига при 1600 °С понижается только до 7,6 %. Отмеченные данные находятся в соответствии с значениями усадки (см. рис. 5).

Как следует из рис. 6, б, кажущаяся плотность образцов после минимальной температуры их термообработки (900 °C) характеризуется достаточно близкими значениями в пределах от 2,86 (кривая 3) до 2,89 г/см<sup>3</sup> (кривые 1, 2). В отличие от существенно большей разницы показателей Потк (см. рис. 4, а) в данном случае эффект уменьшения ркаж объясним существенно большим значением истинной плотности усредненной твердой фазы образцов, содержащих добавки глинозема СТС-30, плотность которого около 3,98 г/см<sup>3</sup>. Максимальные значения р<sub>каж</sub> образцов всех составов соответствуют температуре обжига 1100 и 1150 °C. Некоторое снижение ркаж, свидетельствующее о начальной стадии муллитизации, отмечается уже при повышении температуры обжига до 1200 °С.

Резкое падение показателей  $\rho_{\text{каж}}$  образцов, соответствующих кривым 1 и 2, наблюдается в интервале температур обжига 1250-1400 °С. Если для них минимальные значения  $\rho_{\text{каж}}$  соответствуют температуре обжига 1400 °С, то для образцов с содержанием 30 % глинозема (кривая 3) она понижается до 1300 °С. Минимальные значения  $\rho_{\mbox{\tiny kam}},$  свидетельствующие об окончательной или преимущественной стадии муллитизации, отмечаются для образцов исходного (без введения глинозема) состава (2,68 г/см<sup>3</sup>). Для образцов, содержащих 10 и 30 % СТС-30, эти значения существенно выше и составляют 2,75 и 2,73 г/см<sup>3</sup> соответственно. Если для образцов, соответствующих кривой 3, резкий рост ркаж свидетельствует о спекании замуллитизированного материала, отмеченном при 1400 °C, то для образцов, соответствующих кривым 1 и 2, — при 1500 °С. Максимальные показатели ркаж образцов всех составов дости-



Рис. 6. Влияние температуры обжига *T* на открытую пористость  $\Pi_{\text{отк}}(a)$ , кажущуюся плотность  $\rho_{\text{каж}}(b)$  и предел прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}(b)$  образцов на основе ВКВС бокситового шамота марки MID (1), а также образцов с дополнительным содержанием 10 (2) и 30 % (3) глинозема СТС-30; I–III — интервалы температур

гаются после их обжига при 1600 °С. При этом между ними отмечается существенно большая разница, чем по показателям  $\Pi_{\text{отк}}$  (см. рис. 6, *a*). Так, если для образцов исходного состава (кривая 1)  $\rho_{\text{каж}}$  составляет 2,91 г/см<sup>3</sup>, то для образцов с 10 и 30 % глинозема  $\rho_{\text{каж}}$  увеличивается до 3,01 и 3,16 г/см<sup>3</sup> соответственно, что обусловлено их различными пористостью, и истинной плотностью.

Данные, характеризующие зависимость предела прочности при изгибе о<sub>изг</sub> от температуры обжига образцов из ВКВС на основе бокситового шамота марки MID с содержанием 11 % ВДКС (см. рис. 6, кривая 1), а также с дополнительным содержанием 10 и 30 % глинозема марки СТС-30 (см. рис. 6, кривые 2, 3), представлены на рис 6, в. Максимальная разница (в 2,2 раза) между показателями онаг образцов, соответствующих кривым 1 и 3 рис. 6, отмечается после термообработки при 900 °C, что преимущественно определяется различной исходной пористостью этих материалов. После обжига при 1100 °C эта разница уменьшается до 30 %. Максимальные значения показателей *σ*<sub>изг</sub> для материалов. соответствующих кривым 1−3 рис. 6. достигаются при температуре обжига 1200, 1200-1300 и 1200-1400 °С соответственно. Заметное падение  $\sigma_{\scriptscriptstyle \rm H3T}$  (см. рис. 6, кривая 1), обусловленное образованием вторичного муллита, отмечается уже после обжига при 1300 °С, а для образцов, соответствующих кривым 2 и 3 рис. 6, температура аналогичного падения  $\sigma_{\mu_{3T}}$ повышается до 1400 °С. Для материала с максимальным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 6, кривая 3) отмеченное для образцов, соответствующих кривым 1 и 2 рис. 6, падение прочности отсутствует. Как следует из данных рис. 5, при температуре обжига 1500 °С наблюдается значительная усадка материалов всех составов, свидетельствующая о спекании предварительно замуллитизированного материала. Однако ответствующих кривым 1 и 2 рис. 6, понижаются. И только при повышении температуры обжига до 1600 °С, сопровождаемом понижением П<sub>отк</sub> до 7,5 % (см. рис. 6, кривая 1) и 2 % (см. рис. 6, кривая 2), отмечается некоторый рост оизг. Однако и эти значения уступают показателям после обжига при более низких (1200–1350 °C) температурах.

Следует отметить, что разница в уровне показателей  $\sigma_{\rm изг}$  для материалов всех составов после их обжига в области 1100–1250 °C определяется преимущественно их пористостью, что следует из данных, представленных на рис. 7.



**Рис.** 7. Влияние открытой пористости  $\Pi_{\text{отк}}$  образцов различного состава (см. рис. 6) на показатели  $\sigma_{\text{изг}}$  после изотермического обжига при 1100 (1) и 1200 °С (2)

## СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМАХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур, как показано в статьях [14, 15], представляются целесообразными сопоставление и анализ уровней линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах в случае неизотермического нагрева (см. рис. 3) и изотермической выдержки при обжиге образцов (см. рис. 5, 6). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры в дилатометре, а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одной и той же (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 роста, как и образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей температуры. В соответствии с изложенным сопоставительный анализ показателей усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен применительно к поведению образцов двух составов.



Рис. 8. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) для образцов на основе ВКВС бокситового шамота MID (*a*), а также образцов с дополнительным содержанием 30 % глинозема СТС-30 (б)

32

На рис. 8 представлены сопоставительные данные по показателям усадки YL и роста P образцов на основе BKBC боксита марки MID (рис. 8, *a*) в режиме неизотермического нагрева до заданной температуры согласно дилатометрическим данным (см. рис. 3), а также образцов с содержанием 30 % СТС-30 (рис. 8, *б*) и зависимости тех же показателей от температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч.

Из данных, представленных на рис. 8, *a*, следует, что при температурах неизотермического нагрева до 1000 и 1100 °С показатели усадки существенно ниже, чем при тех же температурах изотермического обжига. При указанных температурах усадка на стадии нагрева 20 и 41 % от показателей на стадии обжига.

По мере повышения температуры эта взаимосвязь меняется. При 1200 °С на стадии нагрева усадка на 35 % превышает аналогичный показатель для образца изотермического обжига. Данное различие объясняется тем, что при этой температуре существенным становится процесс муллитизации. Поэтому за счет эффекта роста уменьшается усадка обожженного материала по сравнению с образцом на стадии его неизотермического нагрева. При неизотермическом нагреве этот процесс в образце отсутствует изза незначительной продолжительности его пребывания в области «активных» с точки зрения возможного муллитообразования температур (1150-1200 °C). Данный эффект проявляется при нагреве до 1300 °C. Это следует из сопоставления показателей усадки при 1200 и 1300 °С. В последнем случае усадка в 1,5 раза ниже, чем при существенно меньшей (1200 °C) температуре. Из отмеченного различия следует вывод о том, что при скорости нагрева 5 °С/мин, или 300 °С/ч, примерно 30-мин пребывания образца в интервале температур 1150-1300 °С достаточно для заметной муллитизации материала. В процессе последующего обжига при этой температуре на протяжении 1 ч протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый ростом образца на 1,1 %.

При 1400 °С неизотермического нагрева отмечается значительный (1,2 %) рост образца, который существенно увеличивается (до 2,34 %) на стадии изотермического обжига при 1400 °С. Из этих данных следует, что за 50-мин нагрев (с 1150 до 1400 °С) достигается показатель роста (или муллитизации), сопоставимый с таковым при последующем изотермическом обжиге при 1400 °С.

При температуре неизотермического нагрева 1500 °C рост образца достигает максимального значения 2,58 %, что заметно выше не только этого значения образца после изотермического обжига (1,58 %), но и при 1400 °C (2,34 %). Понижение значения роста образца после 1500 °C по сравнению с ростом при 1400 °C обусловлено спеканием замуллитизированного материала, сопровождаемым, как это показано на рис. 6, кривая 1, существенной усадкой.

Из представленных на рис. 8, б аналогичных данных для образцов с содержанием 30 % глинозема СТС-30 очевидно их существенное отличие от результатов исследования образцов на основе ВКВС боксита (рис. 8, *a*). Если при температурах неизотермического нагрева и изотермического обжига 1000 и 1100 °С доля усадки при спекании для образцов неизотермического нагрева составляет 0,2 и 0,52 % по отношению к этому показателю обожженных образцов, то уже при 1200 °С образец после неизотермического нагрева характеризуется несколько большим значением усадки, чем обожженный при этой же температуре.

Кардинальное различие показателей характерно для 1250 °С. Если при неизотермическом нагреве достигается максимальная усадка при спекании (0,64 %), то после изотермического обжига отмечается заметный (0,3 %) рост, свидетельствующий о значительной муллитизации материала, особенно с учетом того, что реальный рост с учетом компенсации предшествующей усадки составляет 0,94 %. При 1300 °С неизотермического нагрева соотношение показателей усадки и роста аналогично таковому при 1250 °С.

При повышении температуры нагрева или обжига до 1400 °С ситуация изменяется на обратную — неизотермический нагрев сопровождается значительным (0,4 %) ростом образца (а с учетом компенсации предшествующей усадки 1,04 %), а изотермический обжиг — его заметным спеканием (усадка 0,2 %).

Значительное спекание материала в процессе неизотермического нагрева отмечается при 1500 °C (уменьшение размера образца после охлаждения по сравнению с исходным на 0,62 %). Измеряемый показатель усадки обожженного при 1500 °C образца составляет 1,9 %.

Учитывая представленные на рис. 8 данные, можно предположить, что при неизотермическом нагреве интенсивный и преобладающий процесс муллитизации материала ограничивается интервалом 1300–1430 °C (продолжительность нагрева в этом интервале 26 мин). При изотермическом обжиге с выдержкой 1 ч интервал температур преобладающей муллитизации образца смещается в область 1200–1300 °C (см. рис. 6).

Таким образом, изучено влияние температуры неизотермического нагрева до 1500 °С и температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч на процессы спекания и муллитизации материалов на основе ВКВС боксита, а также содержащих 10 и 30 % реактивного глинозема СТС-30. Для материалов всех изученных составов характерны интервалы температур преимущественного спекания (900–1200 °C), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом образцов (1200–1400 °C), спекания (усадки) замуллитизированного материала (1400–1600 °C). Для материалов, содержащих реактивный глинозем, достигнуты значения открытой пористости около 2 %. Обнаружено, что

#### Библиографический список

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

2. *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.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19-26.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.

**Pivinskii Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure — induced compaction and properties of bauxite-guartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.

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

6. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 1. Уплотнение и свойства матричных систем на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, технический глинозем / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2005. — № 5. — С. 39-44.

*Pivinskii, Yu. E.* Pressure-molded high alumina ceramic castables. 1. Compaction and Properties of Matrix Systems Based on Mixed HCBS of Composition: Bauxit, QuartzGlass, and Commercial Alumina / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vikhman, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 220–224.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Уплотнение и свойства материалов на основе пластифицированных ВКВС боксита, реактивного глинозема и их бинарных смесей / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 25–31.

*Pivinskii, Yu. E.* Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, find their binary mixtures / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vichman, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 396–402.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы — основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров значительная степень спекания или муллитизации материалов достигается уже на стадии неизотермического нагрева со скоростью 300 °С/ч еще до начала изотермической выдержки при заданной температуре обжига.

#### (Продолжение следует)

в XXI веке. Ч. 2. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 3. — С. 15-24.

керамика. — 1998. — № 3. — С. 15-24. **Pivinskii, Yu. E.** New refractory concretes and binding systems: Basic trends of development, production, and use of refractories in the 21 st century. 2. Ceramic binders and castables / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 1998. — Vol. 39, № 3. — Р. 91-99.

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

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 1. High-Alumina Bauxite as a Basic Raw Material Component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

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

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 2. Properties of Starting Components and Castings Based on Composite Composition HCBS. Study of the Initial Stage of Sintering and Mullitization / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56,  $\mathbb{N}$  5. — P. 544–550.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть З. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционно-го состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острякое // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing

**Pivinskii**, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitisation of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56,  $\mathbb{N}$  6. — P. 648–655.

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

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57,  $\mathbb{N} \ge 1$ . — P. 70–76.

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

**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.

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, 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. Yr. Kolobov //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

15. **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.

16. **Пивинский, Ю.** Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : РИО СПбГТИ(ТУ), 2001. — 174 с.

17. **Пивинский, Ю.** Е. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.

**Pivinskii, Yu. E.** Dispersing (deflocculating) aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, №. 3. — P. 201–209. ■

> Получено 05.04.16 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, 2016 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

