

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), П. В. Дякин<sup>2</sup>, Л. В. Остряков<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 666.762.11:691.5].004.12

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе\*1

Способом одностадийного мокрого измельчения получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и высокодисперсного плавленного кварца с влажностью 11 %. Изучены свойства образцов, обожженных в интервале 900–1640 °С. В зависимости от температуры обжига  $T_{обж}$  выделены три характерных интервала, соответствующих первичному спеканию и усадке (до 1200 °С), муллитизации и росту (1200–1400 °С) и спеканию замуллитизированного материала (выше 1400 °С). Максимальные значения предела прочности при изгибе 140–150 МПа соответствуют  $T_{обж} = 1250\text{--}1400$  °С, при сжатии 750 МПа — 1640 °С.

**Ключевые слова:** китайский боксит, плавленный электрокорунд, кварцевое стекло, плавленный кварц, мокрое измельчение, ВКВС, реологические свойства, спекание, муллитизация, усадка, рост, прочность, пористость.

Ранее [1–3] были получены и изучены ВКВС композиционного состава, в которых в качестве одного из исходных компонентов использован плавленный материал на основе гайанского боксита и технического глинозема. При этом исходный плавленный материал из 65 % боксита и 35 % глинозема назван бокситокорундом [1, 2], из 75 % глинозема и 25 % боксита — корундобокситом [3].

В настоящей работе получены и изучены материалы, изготовленные на основе ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала) из 66,5 % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22,0 % плавленного электрокорунда и 11,5 % высокодисперсного плавленного кварца. В качестве корунда использовали неликвидную фракцию (мельче 0,25 мм) в виде отсева при получении

абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г-2008, содержание  $Al_2O_3$  в легированном  $TiO_2$  корунде не менее 95,5 %,  $SiO_2$  не более 0,5 %,  $TiO_2$  2–3 %.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОЙ ВКВС. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЮ ОБРАЗЦОВ

По аналогии с исследованиями [1–5] мокрое совместное измельчение компонентов проводили в промышленной шаровой мельнице рабочим объемом 3,5 м<sup>3</sup> с одностадийной загрузкой всех материалов [3]. Требуемую дисперсность твердой фазы ВКВС получали через 14,5 ч совместного мокрого измельчения в щелочной среде, которую создавали добавкой небольшого количества (0,015 % по сухому) раствора жидкого стекла. Конечная плотность суспензии 2,76 г/см<sup>3</sup>, что с учетом усредненной истинной плотности твердой фазы 3,50 г/см<sup>3</sup> соответствует объемной концентрации  $C_V$  0,70 и влажности около 11 %.

Продолжительность мокрого измельчения при получении ВКВС рассматриваемого в настоящей статье состава несколько ниже по сравнению с необходимой для состава, содержащего 45 % плавленного корундобоксита [3], где этот показатель находился в пределах 15–18 ч.

\*1 Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., части 9–11 — в № 2, 4 и 8 за 2017 г.



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

Возможность реализации процесса мокрого измельчения с одностадийной загрузкой при такой низкой влажности суспензии обусловлена несколькими факторами. Прежде всего, исходная загрузка материалов состоит из полидисперсных исходных компонентов, что обеспечивает повышенную степень заполнения объема загрузки частицами исходных компонентов, а соответственно, и пониженную водопотребность измельчаемой смеси. С учетом различных показателей истинной плотности компонентов объемное содержание в смеси составляет: ВДКС — 18,5 %, корунда — 19,5 % и боксита — 62 %. Содержание  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в составе твердой фазы ВКВС рассматриваемого состава находилось около 81 и 14 % соответственно. Содержание других оксидов согласно данным РФА составляет, об. %:  $TiO_2$  2,62;  $CaO + MgO$  0,51;  $Na_2O + K_2O$  0,19.

Из рис. 1 следует, что объемное содержание в исходной загрузке тонкодисперсных частиц плавленного кварца (область I) с преимущественным содержанием частиц до 5 мкм и  $d_{max} = 50$  мкм 18,5 %, корунда (50–250 мкм) 19,5 %, т. е. их общее содержание 38 %. На долю относительно крупнозернистого (1–3 мм) боксита приходится основная доля объема (62 %). На интегральной кривой в интервале размеров 0,25–1,0 мм образуется плато, что характерно для составов с прерывистым зерновым составом. Соотношение средних размеров диаметров частиц боксита (2 мм), корунда (0,15

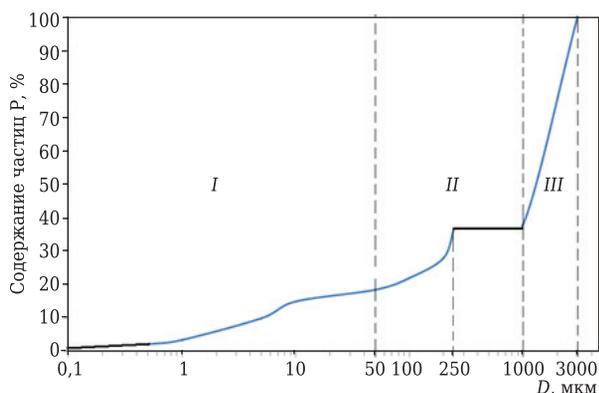


Рис. 1. Интегральная кривая объемного распределения зернового состава мелющей загрузки материалов при получении ВКВС композиционного состава: I — область ВДКС; II — плавленного корунда; III — бокситового шамота

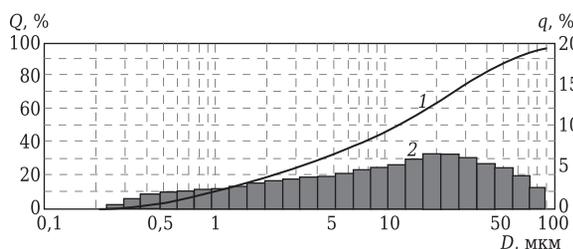


Рис. 2. Интегральное  $Q$  (1) и дифференциальное  $q$  (2) объемное распределение частиц по размерам в ВКВС композиционного состава

мм) и ВДКС (5 мкм) оптимально для упаковки системы с минимальной водопотребностью. Это достигается за счет того, что на начальной стадии измельчения между зернами относительно крупного боксита располагаются средние зерна корунда, а между ними — высокодисперсные частицы плавленного кварца. Уже на начальной стадии измельчения (1–2 ч), как это показано в [3], достигается высокая степень измельчения, прежде всего за счет уменьшения размеров крупных и средних частиц, вследствие чего содержание частиц размером крупнее 63 мкм понижается до 25–30 % (против 70 % для исходного состава). Между тем высокая степень полидисперсности характерна и для твердой фазы ВКВС после окончания мокрого измельчения (рис. 2).

Твердая фаза ВКВС композиционного состава характеризуется содержанием 11 % частиц менее 1 мкм и 34 % менее 5 мкм, медианным диаметром частиц  $d_m = 11$  мкм. При этом коэффициент полидисперсности  $K_n = K_{80}/K_{20} = 17$ . Это свидетельствует о значительной полидисперсности, что позволяет получить отливки с пониженной пористостью [2, 3].

На рис. 3 охарактеризованы реологические свойства ВКВС в исходном состоянии после стабилизации механическим перемешиванием (кривая 1), и после дополнительного разжижения введением 0,05 % добавки FL-30 (кривая 2).

Обе кривые отличаются тиксотропно-дилатантным характером течения. При повышении относительного градиента скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  с 1 до 9  $s^{-1}$  показатели эффективной вязкости уменьшаются в 2 раза. По показателям вязкости в области средних и повышенных значений  $\dot{\epsilon}$  разница между кривыми 1 и 2 увеличивается. Если при значениях  $\dot{\epsilon}$  ниже 16  $s^{-1}$  эффективная вязкость, соответствующая кривой 2, уменьшается в 3–4 раза, то при значениях  $\dot{\epsilon}$  27 и 48  $s^{-1}$  — в 22 раза и 38 раз соответственно. Исходная суспензия (кривая 1) при значениях  $\dot{\epsilon}$  80  $s^{-1}$  переходит в твердообразное состояние [6], а после дополнительного разжижения характеризуется эффективной вязкостью 8,2 Па·с, что ниже по сравнению с вязкостью ис-

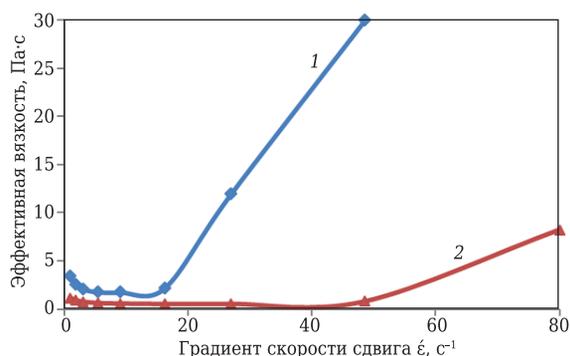


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ВКВС композиционного состава (1) и после дополнительного разжижения (2)

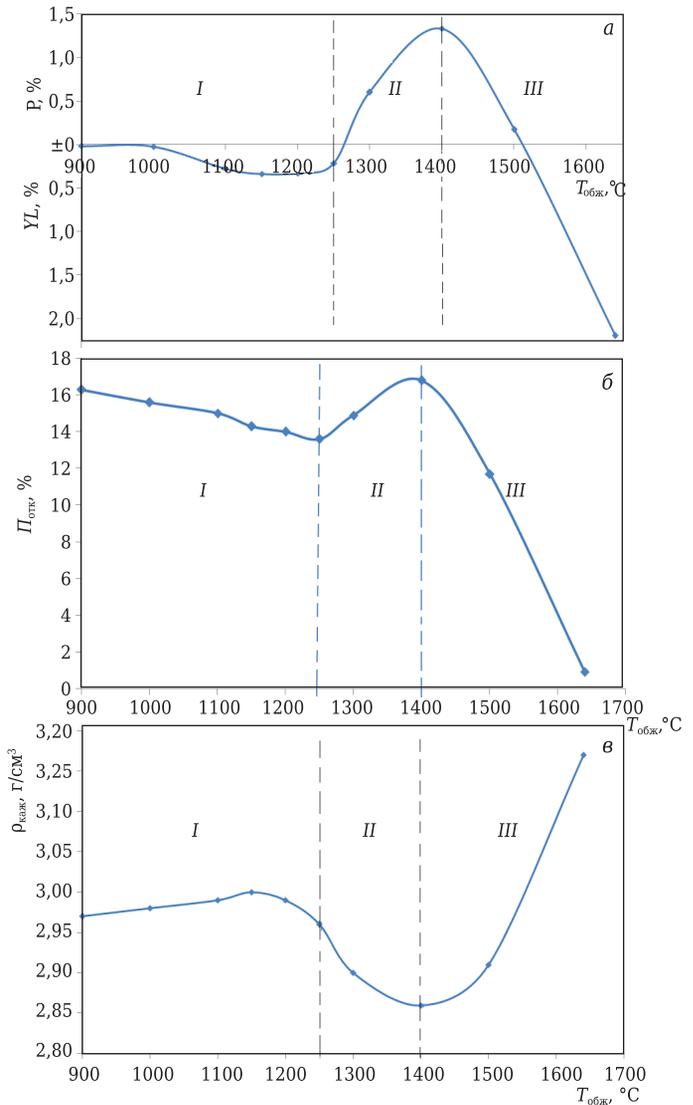
ходной суспензии при  $\dot{\epsilon} 27 \text{ с}^{-1}$ . Из этого следует, что введение разжижающей добавки позволяет резко уменьшить дилатансию ВКВС высокой концентрации.

Влияние температуры обжига в интервале 900–1640 °С с изотермической выдержкой 1 ч, при 1640 °С — 2 ч на показатели линейной усадки  $Y_L$  или роста  $P$ , открытой пористости  $P_{отк}$  и кажущейся плотности  $\rho_{каж}$  образцов показано на рис. 4.

Как и в предшествующих исследованиях образцов других составов [1–4], анализируемая зависимость усадки  $Y_L$  или роста  $P$  образцов от температуры обжига характеризуется наличием трех различающихся интервалов температур (*I*, *II* и *III*). Первый из них (900–1250 °С) соответствует преимущественному процессу спекания, сопровождаемого усадкой. В области 1150–1250 °С отмечается начальная стадия муллитизации, тормозящей появление усадки. В интервале 1250–1400 °С протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый ростом до 1,3 %, а с учетом компенсации предшествующей усадки — до 1,7 %. Выше 1400 °С осуществляется процесс спекания замуллитизированного материала. При этом значение усадки после 2-ч изотермической выдержки при 1640 °С достигает 2,25 %, с учетом компенсации предшествующего роста — 3,55 %.

Из рис. 4, б, в следует, что  $P_{отк}$  и  $\rho_{каж}$  образцов после термообработки при 900 °С (когда их усадка еще отсутствует) составляют 16,3 и 2,97 г/см<sup>3</sup> соответственно. Повышение температуры до 1000 °С сопровождается понижением  $P_{отк}$  до 15,6 % и повышением  $\rho_{каж}$  до 2,98 г/см<sup>3</sup>. Дальнейшее повышение температуры сопровождается более существенным ростом  $\rho_{каж}$  и уменьшением  $P_{отк}$ . Минимальное значение открытой пористости 14,0 % и максимальный показатель кажущейся плотности 3,0 г/см<sup>3</sup> соответствуют температуре обжига 1200 °С.

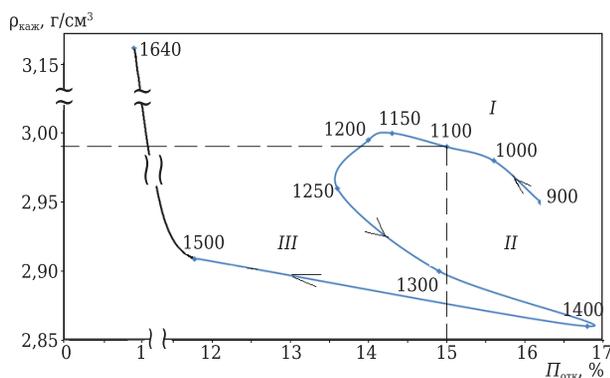
Для интервала 1150–1200 °С характерна начальная стадия процесса муллитизации [1–4], что подтверждается замедлением или прекращением уменьшения открытой пористости. При 1300 °С отмечается существенное уменьшение  $\rho_{каж}$  (до 2,90 г/см<sup>3</sup>) и соответствующий рост  $P_{отк}$  до 14,9 %, что свидетельствует о значительной степени муллитизации материала. Более интенсивная муллитизация характерна для образцов после обжига при 1400 °С, она сопровождается падением  $\rho_{каж}$  до 2,86 г/см<sup>3</sup> и ростом  $P_{отк}$  до 16,8 %. При 1500 °С отмечается заметное спекание предварительно замуллитизированного материала, что сопровождается ростом  $\rho_{каж}$  до 2,91 г/см<sup>3</sup> и понижением открытой пористости до 11,8 %. Резкий эффект спекания отмечается при максимальной температуре 1640 °С и изотермической выдержке 2 ч. При этом  $\rho_{каж}$  достигает 3,17 г/см<sup>3</sup>, а показатель открытой пористости падает до 0,9 %.



**Рис. 4.** Влияние температуры обжига  $T_{обж}$  с изотермической выдержкой 1 ч на показатели усадки или роста (*a*), открытой пористости  $P_{отк}$  (*б*) и кажущейся плотности  $\rho_{каж}$  (*в*) образцов на основе ВКВС композиционного состава; интервалы температур: *I* — первичного спекания и усадки; *II* — преимущественной муллитизации и роста; *III* — спекания замуллитизированного материала

На рис. 5 приведены данные, характеризующие взаимосвязь показателей  $\rho_{каж}$  и  $P_{отк}$  образцов после их обжига в интервале 900–1640 °С.

На рис. 5 выделены 3 характерных интервала взаимосвязи сопоставляемых показателей  $P_{отк}$  и  $\rho_{каж}$ . Первый из них (*I*) соответствует интервалу температур спекания (точки 1–5), соответствующему температурам от 900 до 1200 °С. В этом интервале наблюдается обычная для керамических материалов зависимость — понижение пористости сопровождается ростом плотности. Однако в интервале температур *II* характер взаимосвязи изменяется — по мере повышения температуры обжига повышается  $P_{отк}$  с аналогичным понижением  $\rho_{каж}$ . В интервале температур *II* преимущественно протекает процесс муллити-



**Рис. 5.** Взаимосвязь показателей  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\Pi_{\text{отк}}$  образцов при различных температурах обжига (указаны на кривой, °C); интервалы температур: I — первичного спекания и усадки; II — преимущественной муллитизации и роста; III — спекания замуллитизированного материала

зации материала, сопровождаемый его ростом, а также уменьшением истинной пористости. Плотность муллита, образующегося в интервале температур 1200–1400 °C, 3,15 г/см<sup>3</sup>, что значительно ниже, чем плотность корунда как основной фазы материала (около 4 г/см<sup>3</sup>). Вследствие этого равным или сопоставимым значениям  $\Pi_{\text{отк}}$  для интервалов температур I и II соответствуют различные значения  $\rho_{\text{каж}}$ . Например,  $\Pi_{\text{отк}} = 15\%$  в интервалах температур I и II соответствуют значения  $\rho_{\text{каж}}$  3,985 и 3,90 г/см<sup>3</sup>. Интервал температур 1500–1640 °C соответствует спеканию предварительно замуллитизированного материала.

С целью изучения влияния термического старения проводили продолжительный обжиг образцов в туннельной печи для обжига динаса (продолжительность пребывания в интервале 1300–1390 °C около 50 ч). Усадка образцов при этом 0,61 %,  $\rho_{\text{каж}}$  3,07 г/см<sup>3</sup> и  $\Pi_{\text{отк}}$  6,1 %. Если сравнивать эти данные с показателями, полученными при различных температурах обжига (см. рис. 4, 5), то аналогичные значения  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\Pi_{\text{отк}}$  соответствуют  $T_{\text{обж}}$  около 1600 °C, усадка — около 1540 °C.

Значительные (1,5–2,5 %) рост и уменьшение  $\sigma_{\text{изг}}$  образцов после их обжига при повышенных температурах (1200–1400 °C в зависимости от их состава) были отмечены также в предыдущих работах [1–5]. Падение  $\sigma_{\text{изг}}$  в меньшей степени отмечается в интервале температур конечной муллитизации и становится более значительным в области температур спекания замуллитизированного материала.

По всей видимости, отмеченная особенность связана со спецификой высокотемпературных процессов в образцах изучаемых составов. Первоначально осуществляется синтез муллита в результате химической реакции в твердой фазе, а затем — его уплотнение (спекание). При этом первый этап (синтез муллита) осуществляется

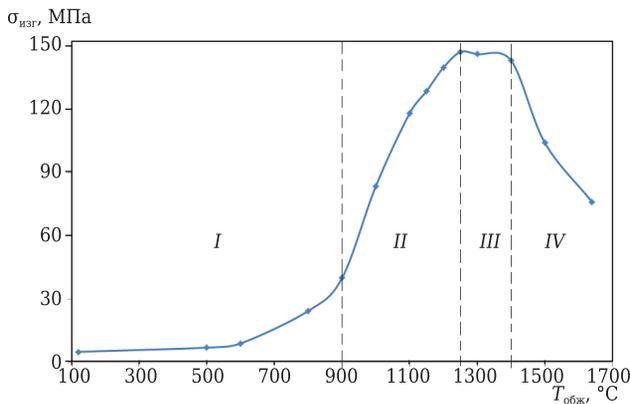
диффузионным путем. Ввиду того что парциальные коэффициенты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  различны, изменяется фронт между контактирующими веществами (эффект Киркендалла) [7] и возникает диффузионная пористость в веществе, сопровождающаяся «ростом» (эффект Френкеля) [8, 9]. Наличие существенной доли диффузионной пористости подтверждается значительным ростом линейных размеров образцов при обжиге в интервале температур муллитизации [9]. Показатели линейного роста в процессе муллитизации образцов на основе ВКВС различных составов, и прежде всего в зависимости от соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , составляют 2–3 лин. % (или до 9 об. %) [1–5].

Согласно [9, с. 86] наиболее выраженное расширение при синтезе нового соединения наблюдается, когда объемное содержание одного компонента в смеси заметно превышает количество другого. В этом случае из частиц первого компонента образуется своеобразный каркас, который будет препятствовать равномерной усадке при спекании вследствие того, что стоком вакансий будут внутренние крупные поры (эффект «внутреннего» спекания) [8]. В результате этого возникают локальные уплотненные участки, разделенные пористыми включениями. По всей видимости, образование такой структуры в процессе муллитизации материала приводит к уменьшению  $\sigma_{\text{изг}}$  по сравнению с показателями, полученными на этапе первичного спекания.

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ

На рис. 6 представлена зависимость предела прочности при изгибе от температуры термообработки как в интервале до 900 °C, так и в области 900–1640 °C, в которой проявляются эффекты усадки и роста.

В области низких температур термообработки отмечается эффект «безусадочного» упрочнения (интервал температур I). Если  $\sigma_{\text{изг}}$  образцов после сушки при 120 °C 5 МПа, то после термообработки при 600, 800 и 900 °C 9, 25 и 40 МПа соответственно. Максимальный рост  $\sigma_{\text{изг}}$  отмечается в интервале температур II, соответствующем усадке. При повышении температуры обжига до 1000 °C, что сопровождается весьма низкой (0,02 %) усадкой, показатель  $\sigma_{\text{изг}}$  увеличивается в 2 раза — до 80 МПа. Самый существенный рост прочности образцов отмечается после их обжига в интервале 1000–1100 °C. По сравнению с предыдущим уровнем  $\sigma_{\text{изг}}$  при 900 °C (40 МПа)  $\sigma_{\text{изг}}$  при 1100 °C увеличивается в 3 раза. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1250 °C сопровождается ростом  $\sigma_{\text{изг}}$  только до 147 МПа. Обусловлено это тем, что уже в интервале 1150–1250 °C в значительной степени проявляется эффект начальной стадии муллитизации и усадка материала не только не



**Рис. 6.** Зависимость  $\sigma_{изг}$  от  $T_{обж}$ , интервалы температур: I — «безусадочного» упрочнения; II — спекания и начальной стадии муллитизации; III — преимущественной муллитизации; IV — спекания преимущественно замуллитизированного материала

увеличивается, а даже уменьшается (см. рис. 4). Между тем следует отметить, что для образцов, обожженных в интервале температур обжига III (1250–1400 °C), характерны высокие значения  $\sigma_{изг}$  — не ниже 140 МПа.

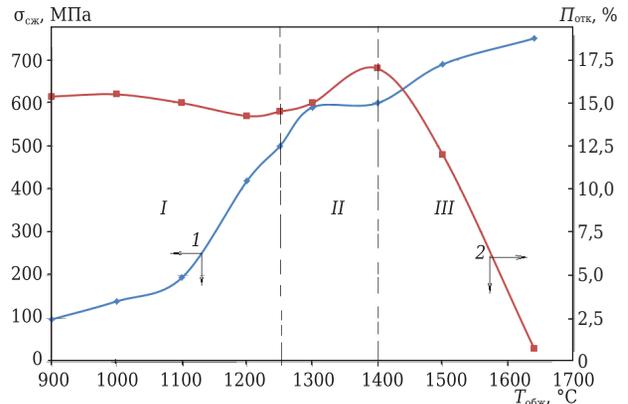
Значительное падение показателей  $\sigma_{изг}$  отмечается в IV интервале температур (1400–1640 °C). Несмотря на значительную усадку и понижение пористости образцов показатели  $\sigma_{изг}$  после обжига при 1500 и 1640 °C понижаются до значений 105 и 75 МПа соответственно.

По аналогии с исследованиями, проведенными ранее [10–12] при изучении механической прочности обожженных образцов на основе ВКВС плавяного кварца, на образцах-обломках после испытания их  $\sigma_{изг}$  определяли  $\sigma_{сж}$ . Зависимость  $\sigma_{сж}$  и  $P_{отк}$  образцов от температуры обжига представлена на рис. 7.

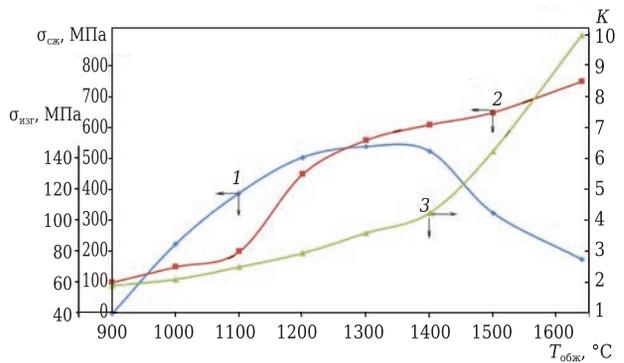
При повышении температуры обжига от 900 до 1100 °C  $\sigma_{сж}$  увеличивается в 2 раза. На конечной стадии интервала температур первичного спекания и усадки (900–1200 °C)  $\sigma_{сж}$  достигает 500 МПа. В интервале температур преимущественной муллитизации и роста (1250–1400 °C)  $\sigma_{сж}$  изменяется незначительно — с 500 до 600 МПа. Значительный рост  $\sigma_{сж}$  (до 750 МПа) отмечается в интервале температур выше 1400 °C. На этом этапе отмечается обычная закономерность роста прочности материала по мере понижения его пористости или роста усадки (см. рис 6).

На рис. 8 представлены сопоставительные данные о показателях  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  образцов в зависимости от температуры их обжига, а также коэффициент  $K = \sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ .

Из рис. 8 следует диаметрально противоположный характер зависимости предела прочности при изгибе (кривая 1) и сжатия (кривая 2) образцов при повышении температуры обжига до 1400 °C. Если в области предшествующих  $T_{обж}$  соотношение  $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$  находится в пределах 3–4,



**Рис. 7.** Зависимость  $\sigma_{сж}$  (1) и  $P_{отк}$  (2) от  $T_{обж}$  образцов на основе ВКВС композиционного состава, интервалы температур: I — первичного спекания и усадки; II — преимущественной муллитизации и роста; III — спекания замуллитизированного материала



**Рис. 8.** Сопоставительные данные о показателях  $\sigma_{изг}$  (1) и  $\sigma_{сж}$  (2) образцов в зависимости от  $T_{обж}$ ,  $K = \sigma_{сж}/\sigma_{изг}$  (3)

то при 1500 и 1640 °C увеличивается до 6,2 и 10 соответственно.

С целью подтверждения объективности проанализированной на рис. 8 зависимости соотношения  $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$  от  $T_{обж}$  проведены аналогичные исследования на материалах, полученных на основе смешанных ВКВС, включающих плавяный корундобоксит и спеченный боксит [3]. На рис. 9 сопоставлены  $\sigma_{сж}$  и  $\sigma_{изг}$  образцов указанного состава в зависимости от  $T_{обж}$  в интервале 900–1600 °C с выдержкой 1 ч.

Максимальные значения  $\sigma_{изг}$  (около 150 МПа) по аналогии с рис. 8 достигаются после обжига при 1300 °C. Резкое падение  $\sigma_{изг}$  отмечается у образцов, обожженных при 1500 и 1600 °C. Между тем в интервале 1500–1600 °C показатели  $\sigma_{сж}$  отличаются максимальным значением (около 600 МПа). Как и в случае, показанном на рис. 9, соотношение  $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$  (см. рис. 8) повышается в области максимальных температур обжига, что свидетельствует об объективности обнаруженной закономерности.

Аналогичная показанной на рис. 8 и 9 особенность соотношения  $\sigma_{сж}$  и  $\sigma_{изг}$  ранее была установлена при изучении образцов на основе плавяного

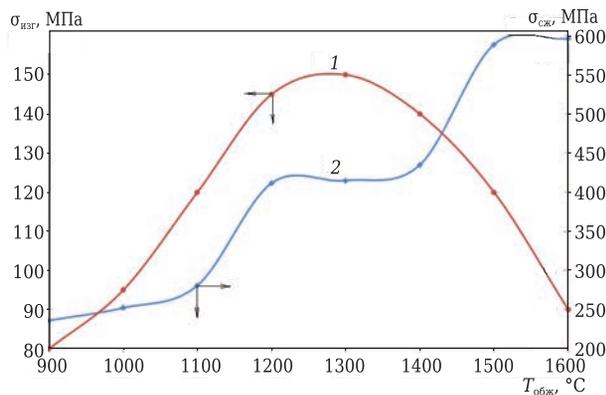


Рис. 9. Зависимость  $\sigma_{изг}$  (1) и  $\sigma_{сж}$  (2) от температуры обжига образцов на основе ВКВС плавленного корундобоксита и боксита

кварца. В работах [10–12] было установлено, что при определении показателей  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  образцов плавленного кварца, содержащих кристобалит, соотношение  $\sigma_{сж} / \sigma_{изг}$  составляет 9–10, а для тех же образцов, не содержащих кристобалит, только 5–7. В работах [11, 12] сделано предположение о том, что дефектность структуры, присущая материалам, содержащим кристобалит (микротрещины, разрыв сплошности и др.), на  $\sigma_{сж}$  оказывает значительно меньшее влияние, чем на  $\sigma_{изг}$ .

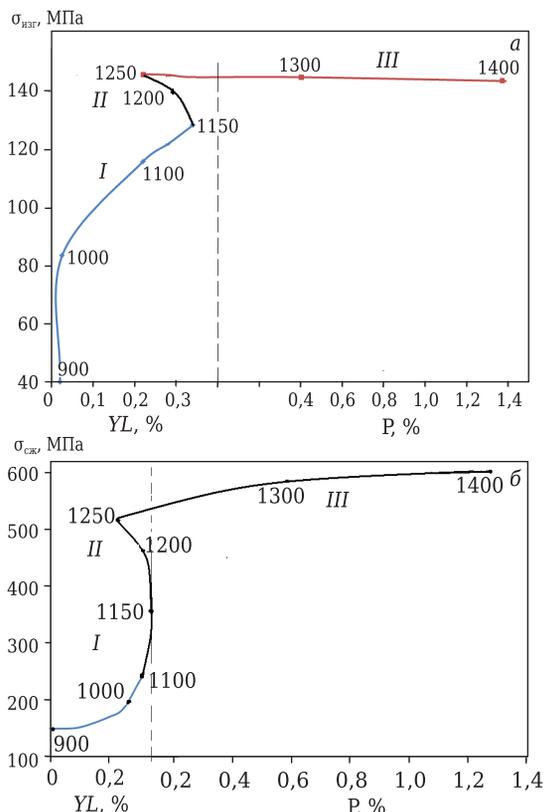


Рис. 10. Взаимосвязь показателей  $\sigma_{изг}$  (а) и  $\sigma_{сж}$  (б) от линейной усадки  $YL$  или роста  $P$  образцов; интервалы температур: I — 900–1150 °C (преимущественное спекание); II — 1150–1250 °C (спекание и начальная стадия муллитизации); III — 1250–1400 °C (муллитизация и рост). На кривой указана температура, °C

Исходя из анализа сопоставленных на рис. 8 и 9 данных по аналогии с прежними исследованиями на другом материале [11, 12] можно предположить, что и в данном случае все причины, вызывающие понижение  $\sigma_{изг}$  материалов при повышенных температурах обжига (дефектность структуры) в случае испытания этих же материалов на предел прочности при сжатии оказывают значительно меньшее влияние. При этом определяющим фактором, способствующим росту  $\sigma_{сж}$ , является пониженная пористость материала.

Данными, приведенными на рис. 10, охарактеризована взаимосвязь  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  с усадкой или ростом образцов, обожженных при различных температурах (900–1400 °C). При максимальном значении усадки — 0,33 % ( $T_{обж} = 1150$  °C) показатели  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  составляют 128 и 355 МПа соответственно.

По мере повышения температуры обжига (интервал II) вследствие протекания не только спекания, но и начальной стадии муллитизации, сопровождающейся определенным ростом, прочность образцов несмотря на пониженные значения  $YL$  возрастает. Так,  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  образцов, обожженных при 1250 °C, увеличиваются до 147 и 503 МПа соответственно. Примечательно, что относительный рост  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  при повышении  $T_{обж}$  с 1150 до 1250 °C увеличивается на 15 и 42 % соответственно. В интервале температур муллитизации и роста (III) значения  $\sigma_{изг}$  близки к максимальным, а  $\sigma_{сж}$  значительно (на 100 МПа) возрастают. Из этих данных следует, что несмотря на значительный рост (вплоть до 1,25 %) и существенное (с 14 до 17 %) повышение  $P_{отк}$  показатели  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  достаточно высоки, что свидетельствует о высокой прочности материала в интервале температур обжига 1250–1400 °C.

Таким образом, методом одностадийного мокрого измельчения получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и ВДКС с объемной концентрацией твердой фазы 70 % (влажность 11 %). Изучено влияние температуры термообработки и обжига в интервале 100–1640 °C на некоторые свойства образцов с исходной пористостью около 15 %. Установлены три характерных интервала температур, различающихся тем, что в первом (900–1250 °C) преобладает процесс спекания и усадки, во втором (1250–1400 °C) — процесс муллитизации, сопровождающийся ростом, в третьем (1400–1640 °C) протекает процесс спекания замуллитизированного материала, сопровождаемый усадкой. Максимальные значения предела прочности при изгибе (140–150 МПа) соответствуют  $T_{обж} = 1250\div 1400$  °C, а  $\sigma_{сж}$  (750 МПа) — 1640 °C. Проанализирована взаимосвязь показателей  $\sigma_{сж}$  и  $\sigma_{изг}$  и установлено, что в области температур обжига выше 1400 °C показатели  $\sigma_{изг}$  падают, а  $\sigma_{сж}$  — увеличиваются.

(Продолжение следует)

**Библиографический список**

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.
1. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава из плавленного бокситокорунда, кварцевого стекла, реактивного глинозема / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.
2. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties of materials prepared based on mixed composition HCBS from fused bauxite-corundum, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС композиционного состава: плавленный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina 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 // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.
5. **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. 25–33.
5. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina 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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3. / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
7. **Третьяков, Ю. Д.** Твердофазные реакции / Ю. Е. Третьяков. — М. : Химия, 1978. — 360 с.
8. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
9. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.] ; под ред. Д. Н. Полуобояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Metallurgia, 1977. — 304 с.
10. **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.
10. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.
11. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 27–33.
12. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257. ■

Получено 12.09.16

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков, 2017 г.