УДК 666.762.2, 666.192.2

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ОГНЕУПОРНОГО ПРИПАСА

© *Канд. техн. наук* ***Ю.Г. Павлюкевич, Н.Н. Гундилович,***
*канд. техн. наук* ***И.В. Каврус, М.В. Голубева***

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь*

Павлюкевич Ю.Г.

Гундилович Н.Н.

**В работе установлены зависимости механической прочности кварцевой керамики для огнеупорного припаса от температурно-временных режимов обжига и фракционного состава кварцевого стекла, используемого для получения изделий. Методом полусухого прессования получены опытные образцы огнеупорного припаса из кварцевой керамики на основе двухфракционных составов кварцевого стекла с использованием в качестве связующего полифенилсилоксана. Исследована структура полученных опытных образцов, определены водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии изделий.**

***Ключевые слова*: кварцевая керамика, полифенилсилоксан, гранулометрический состав, механическая прочность, термостойкость, огнеупорный припас.**

**The dependences of the mechanical strength of quartz ceramics for refractory supplies on the time — temperature sintering conditions and the fractional composition of quartz glass were established. Samples of the refractory supplies from quartz ceramics based on two-fraction compositions of quartz glass were produced by the method of semi-dry pressing. Polyphenylsiloxane was used as a binder. The structure, water absorption, open porosity, apparent density and compressive strength of the obtained samples were determined.**

***Keywords:* quartz ceramics, polyphenylsiloxane, particle size distribution, mechanical strength, heat resistance, refractory ware.**

## Введение

Кварцевая керамика, благодаря высоким физико-химическим характеристикам, широко востребована в качестве огнеупоров общего и специального назначения [1, 2].

Одной из важных сфер применения изделий из кварцевой керамики является огнеупорный термостойкий припас и оснастка теплотехнических установок и агрегатов предприятий производства стекла и керамики. Элементы футеровки печей, работающие в условиях резких перепадов температур, такие как сливные лотки, детали питателей, тигли и горшки для плавки стекла, должны обладать свойствами, обеспечивающими надежную их эксплуатацию в течение длительного времени: прочностью при высоких температурах, термостойкостью, химической инертностью по отношению к агрессивным расплавам и заданной теплопроводностью.

Известно [1], что термостойкость материала тем выше, чем ниже коэффициент термического расширения, модуль упругости и чем выше механическая прочность, теплопроводность и пластичность. Кварцевое стекло, из которого изготавливают кварцевые керамические изделия, благодаря низкому коэффициенту линейного термического расширения $(0{,}5—1{,}0) \cdot 10^{-6}$ $K^{-1}$ (в диапазоне температур от 20 до 1400 °С), имеет термостойкость 800—1000 °С (по ГОСТ 11103). В отличии от кварцевого стекла, которое является плотным материалом, кварцевая керамика состоит из отдельных зерен, образующих каркас материала. В этом случае регулирование степени спекания материала позволяет формировать каркас материала, состоящий как из прочно связанных частиц квар-

цевого стекла, так и слабо связанных между собой зерен. Наличие пор и участков слабого прилегания зерен в материале позволяет ограничивать распространение трещин и локализовать их, что обеспечивает повышенную термостойкость кварцевой керамики в сравнении с кварцевым стеклом. В свою очередь, площадь контакта между частицами кварцевого стекла и количество контактов между ними зависит от фракционного состава стекла, применяемого для получения кварцевой керамики.

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры, фазового состава и режимов термообработки на физико-механические характеристики кварцевой керамики, полученной с использованием полифенилсилоксана, для изготовления огнеупорного припаса.

## Материалы и методы исследования

В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов кварцевой керамики было использовано кварцевое стекло марки С5-1 (ТУ 11-ТХ0.027.008-90) производства ОАО «Коралл», выпускаемое предприятием в виде трубок различного диаметра. В качестве связующего использовался полифенилсилоксан, который вводился в виде лака кремнийорганического марки КО-815 (ГОСТ 11066).

Изготовление опытных образцов производилось методом полусухого прессования из пресс-порошков двухфракционного состава, содержащих 75 % (здесь и далее мас.%, если не указано другое) крупной фракции (одна из фракции, мм: 0,25—0,5; 0,5—1,0; 1—2) и 25 % мелкой фракции (менее 0,25 мм). Образцы формовались в виде цилиндров диаметром 25 мм, высотой 40 мм с использованием лабораторного пресса марки ИП-100 при двухступенчатом прессовании.

Кварцевое стекло измельчалось в лабораторной щековой дробилке Retsch BB50 (Германия). Связующее вводилось в состав сырьевой композиции в количестве 7,5 %. Давление прессования составляло 60 МПа. Изготовленный полуфабрикат высушивался в лабораторной электрической сушилке SNOL (Литва) при температуре 95 °С в течении 3 ч, затем поступал на обжиг. Образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» (Германия) 1150—1250 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1—3 ч.

Определение механической прочности при сжатии проводилось при помощи универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100 (Италия). Нагружали образцы до полного разрушения со скоростью 2 МПа/мин.

Определение кажущейся пористости, плотности, водопоглощения синтезированных материалов выполняли по ГОСТ 2409 методом насыщения и гидростатического взвешивания.

Термический анализ исследуемых образцов проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH, Германия) в интервале температур 30—1250 °С, среда — аргон (Ar).

Исследование структуры проводилось с применением метода электронной микроскопии, которая осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Япония) с системой химического анализа EDXJED — 2201 JEOL.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием $CuK_{\alpha}$-излучения при комнатной температуре в диапазоне углов $2\Theta$ = 20—80 °. Расшифровка дифрактограмм проводилась по рентгенометрической картотеке. Определялись углы отражения ($\Theta$) и межплоскостные расстояния $d$, соответствующие дифракционным максимумам.

## Результаты и их обсуждения

Оценка степени спекания материала в технологии керамики осуществляется на основе данных по пористости, водопоглощению и кажущейся плотности материала. В табл. 1 представлены результаты определения водопоглощения (В) и кажущейся плотности ($\rho_K$) опытных образцов, полученных при температурах обжига (Т) 1150—1250 °С с выдержкой при максимальной температуре ($\tau$) 1—3 ч.

На рис. 1 представлена зависимость открытой пористости опытных образ-

**Результаты определения водопоглощения и кажущейся плотности образцов**

| T, °C | τ, ч | Водопоглощение, %, и кажущаяся плотность образцов, кг/м³, полученных на основе кварцевого стекла фракции, мм | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,25—0,5 | | 0,5—1,0 | | 1,0—2,0 | |
| | | B | $\rho_к$ | B | $\rho_к$ | B | $\rho_к$ |
| 1150 | 1 | 12,39 | 1672 | 19,64 | 1428 | 25,42 | 1255 |
| | 2 | 11,74 | 1703 | 16,86 | 1522 | 25,61 | 1259 |
| | 3 | 10,96 | 1733 | 17,07 | 1512 | 22,86 | 1329 |
| 1200 | 1 | 11,78 | 1697 | 17,57 | 1496 | 23,41 | 1321 |
| | 2 | 10,25 | 1755 | 15,86 | 1553 | 22,57 | 1339 |
| | 3 | 10,14 | 1760 | 15,40 | 1570 | 21,22 | 1368 |
| 1250 | 1 | 11,65 | 1704 | 15,88 | 1552 | 22,28 | 1346 |
| | 2 | 9,73 | 1776 | 15,67 | 1561 | 21,31 | 1376 |
| | 3 | 9,57 | 1779 | 13,41 | 1649 | 19,12 | 1445 |

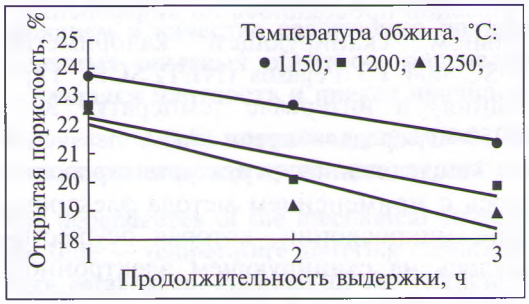


**Рис. 1.** Зависимости открытой пористости опытных образцов от температурно-временных параметров обжига и фракционного состава кварцевого стекла

цов, полученных на основе кварцевого стекла фракции 0,25—0,5 мм, от температурно-временных параметров обжига.

Результаты, приведенные в табл. 1 и на рис. 1, позволили установить, что с увеличением температуры обжига от 1150 до 1250 °С и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч наблюдается снижение водопоглощения и пористости, а также рост кажущейся плотности исследуемых образцов, что объясняется процессами спекания материала. Повышение дисперсности применяемого кварцевого стекла сопровождалось увеличением степени спекания материала, что объясняется интенсификацией переноса вещества за счет повышения свободной поверхностной энергии в исследуемых системах.

На рис. 2—4 представлена зависимость предела прочности при сжатии образцов, полученных на основе кварцевого стекла фракции, мм: 0,25—0,5 (рис. 2); 0,5—1,0 (рис. 3); 1—2 (рис. 4), составляющей 75 %, и <0,25—25 %, от температуры обжига и продолжительности выдержки при максимальной температуре.

Из рис. 2—4 видно, что повышение температуры обжига от 1150 до 1250 °С, дисперсности кварцевого стекла и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч сопровождается ростом предела прочности при сжатии опытных образцов, обусловленным интенсификацией процесса спекания. С увеличением дисперсности частиц возрастает суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, повышается дефектность структуры, что создает благоприятные условия для спекания [3].

Свойства кварцевой керамики в значительной степени определяются свойствами кварцевого стекла, из которого она изготавливается. Кварцевое стекло является термодинамически неустойчивым, поскольку его свободная энергия больше свободной энергии любой кристаллической формы кремнезема. В связи с этим, обеспечение постоянства фазового состава и физико-химических свойств осложняется нежелательным процессом кристаллизации при обжиге полуфабриката и эксплуатации изделий.

Проведенные ранее исследования [4] позволили выявить значительное влияние процессов кристаллизации кварцевого стекла на механическую прочность кварцевой керамики, полученной на основе фракции 100—250 мкм при температурах обжига выше 1100 °С. По

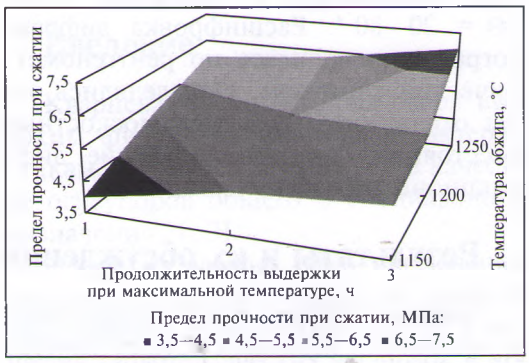


**Рис. 2.** Зависимость механической прочности при сжатии образцов, полученных на основе фракции 0,25—0,5 мм, от температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки

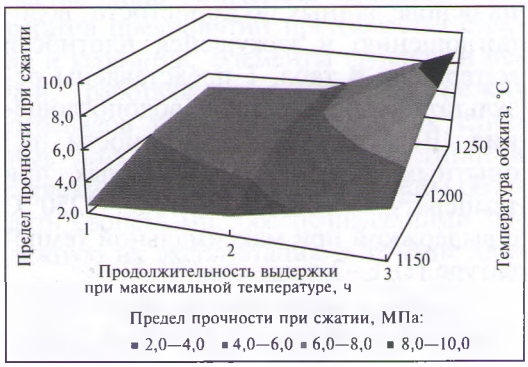


**Рис. 3.** Зависимость механической прочности при сжатии образцов, полученных на основе фракции 0,5—1,0 мм, от температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки

данным рентгенофазового анализа установлено, что формирование кристобалита при кристаллизации кварцевого стекла, сопровождающееся изменением объема и плотности, приводит к снижению механической прочности вследствие возникновения внутренних напряжений в материале, которые при превышения предела прочности обусловливают зарождение и рост трещин. Однако результаты показали, что с увеличением размера частиц используемого кварцевого стекла наблюдается снижение воздействия процессов кристаллизации на механическую прочность изделий, и преобладание процессов спекания в обеспечении прочности материала с ростом температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки. Установленная закономерность объясняется более высокой свободной поверхностной энергией тонкодисперсных материалов и значительной дефектностью структуры исследуемых в работе [4] изделий, поры которых выступают в каче-

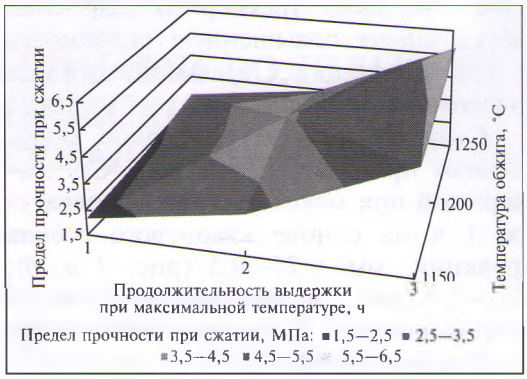


**Рис. 4.** Зависимость механической прочности при сжатии образцов, полученных на основе фракции 1—2 мм, от температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки

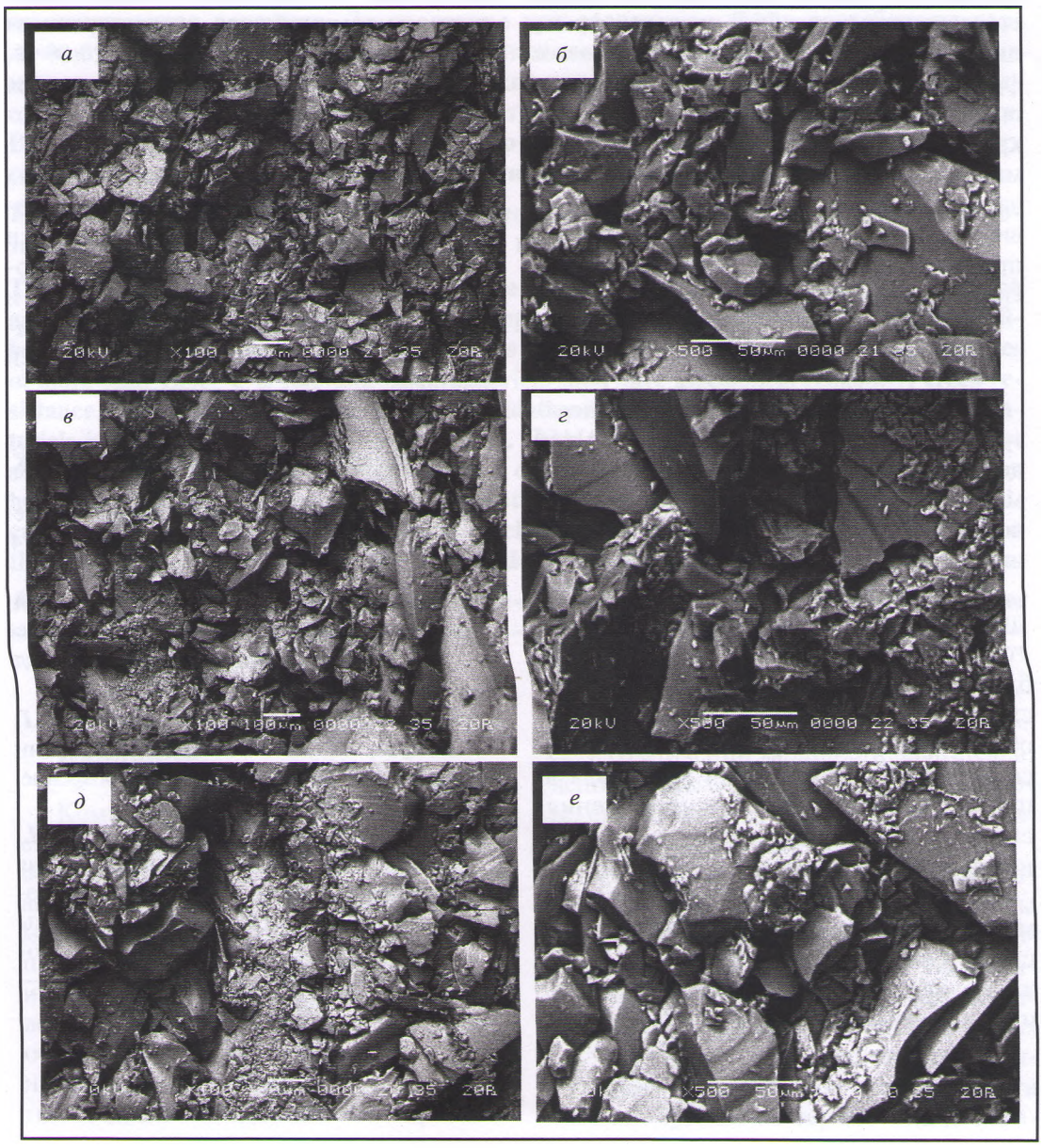


**Рис. 5.** Структура опытных образцов кварцевой керамики для огнеупорного припаса при увеличении ×100 (*а*, *в*, *д*) и ×500 (*б*, *г*, *е*)

стве локальных трехмерных дефектов, обуславливая повышенную склонность к кристаллизации в сравнении с более плотным материалом.

Структура опытных образцов, полученных при температуре 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч на основе кварцевого стекла фракции, мм: 0,25—0,5 (рис. 2 *а*, *б*); 0,5—1,0 (рис. 2 *в*, *г*); 1—2 (рис. 2 *д*, *е*), составляющей 75 %, и <0,25—25 %, изображена на рис. 5.

Структура образцов, изображенная на рис. 5, характеризуется однородностью на макроуровне, зерна кварцевого стекла имеют неправильную форму с наличием криволинейных плоскостей и острых углов. Наблюдается высокая плотность упаковки частиц в материале, что достигается за счет использования двухфракционных составов кварцевого стекла, содержащих 75 % крупной фракции и 25 % мелкой. Частицы мелкой фракции заполняют поровое пространство между зернами кварцевого стекла крупной фракции, увеличивая плотность материала, количество контактов между частицами и их площадь взаимодействия, что способствует интенсификации процесса спекания и росту механической прочности изделий.

## Заключение

Таким образом, повышение температуры обжига опытных образцов от 1150 до 1250 °С и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч сопровождалось ростом механической прочности при сжатии от 2,2 до 8,8 МПа.

Установлено, что при увеличении дисперсности применяемого кварцевого стекла от 1—2 до 0,25—0,5 мм наблюдается рост предела прочности при сжатии от 2,2—5,8 до 4,0—8,8 МПа, что объясняется интенсификацией переноса вещества при спекании материала в процессе обжига за счет повышения свободной поверхностной энергии в исследуемых системах.

Установлено, что с увеличением размера частиц используемого кварцевого стекла более 0,25 мм наблюдается снижение влияния процессов кристаллизации на механическую прочность изделий из кварцевой керамики, и преобладание процессов спекания в обеспечении прочности материала с ростом температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки, что обусловлено уменьшением свободной поверхностной энергией частиц и снижением дефектности структуры за счет уменьшения количества пор, выступающих в качестве локальных трехмерных дефектов.

В качестве оптимальных температурно-временных параметров получения огнеупорного припаса из кварцевой керамики выбраны: температура обжига 1200 °С, продолжительность изотермической выдержки 2 ч. Наибольшие значения механической прочности достигаются при использовании кварцевого стекла фракции 0,25—0,5 мм. Опытные образцы оптимального состава, полученные по разработанному режиму обжига, характеризовались открытой пористостью 20,09 %, водопоглощением 10,25 %, кажущейся плотностью 1755 кг/м$^3$, пределом прочности при сжатии 5,4 МПа.

Разработанные составы сырьевых композиций и технологические параметры получения кварцевой керамики для огнеупорного припаса можно рекомендовать при производстве тиглей и горшков, применяемых на предприятиях керамики для изготовления глазурей и фритт.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. ***Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г.*** Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
2. ***Суздальцев Е.И.*** Объемно-модифицированная кварцевая керамика и области ее применения // Все материалы. Энцикл. справ. — 2007. — № 10. — С. 2—10.
3. ***Алоян Р.М., Матинян С.С., Ветренко Т.Г.*** О процессе спекания и кристаллизации кварцевой керамики // Науч. обозрение. — 2011. — № 4. — С. 30—34.
4. ***Павлюкевич Ю.Г., Гундилович Н.Н., Николаевич Л.Н.*** Микрофильтрующая кварцевая керамика для фракционирования компонентов крови // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. — 2017. — № 2. — С. 152—158.