

нии например при изготовлении бумаги для обоев марки «В», «О» или «К» массой одного метра квадратного 80, 100 или 120 г/м<sup>2</sup>.

Установлено, что введение в систему Водамина в количестве 0,01% от а.с.в. способствует повышению степени удержания волокна, в частности мельштоффа и частиц клеевого осадка в структуре бумажного листа. Причиной этого является снижение содержания взвешенных веществ в регистровой воде от 5,6 мг/л до 0,5-0,8 мг/л (рис. 4). Особенно заметно это проявляется при применении Водамина. При использовании таких ПЭК, как реагент К-15 и Праестол, этот эффект является менее заметным. Следует отметить, что использование ВПК-402 независимо от расхода коагулянта приводит к потерям волокна и частиц клеевого осадка, о чем свидетельствует повышение содержания взвешенных веществ в регистровой воде от 5,6-6,0 до 14,5-16,5 мг/л, т.е. в 2,5-3,0 раза.

Таким образом, при данном способе осуществления процесса электролитной коагуляции требуемые гидрофобные свойства образцов бумаги и картона достигаются при использовании Праестола и ВПК-402, при этом Водамин и реагент К-15 приводят к незначительному их снижению. По обеспечению требуемых прочностных свойств исследуемые полиэлектролиты можно расположить в следующей убывающей последовательности: Водамин > реагент К-15 > Праестол > ВПК-402. По удерживаемости волокна и частиц клеевого осадка в структуре бумажного листа исследуемые виды полиэлектролитов можно расположить в следующей убывающей последовательности: Водамин > Праестол > реагент К-15 > ВПК-402. Установлено, что предпочтительный расход для всех видов исследуемых полиэлектролитов 0,01% от а.с.в. что обеспечивает максимальную степень удержания волокна в виде мельштоффа и частиц клеевого осадка в структуре бумажного листа. При этом расходе полиэлектролитов сохраняются первоначальные гидрофобные и прочностные свойства образцов бумаги.

УДК 666.762

Е.М. Дятлова, В.В. Тижовка, Г.Я. Миненкова, Т.В. Колонтаева

Белорусский государственный технологический университет, г.Минск

## **ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОГО ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ**

Современные технологические процессы в металлургии, химической и других отраслях промышленности характеризуются часто не только высокими температурами, но и значительными термоциклическими нагрузками и температурными градиентами, что предъявляет все более высокие требования к свойствам материалов, главным образом их термостойкости.

Как известно, более 1/3 огнеупоров разрушается вследствие недостаточной термостойкости при температурах, значительно более низких, чем температура их огнеупорности.

Термостойкость керамики – чрезвычайно сложное свойство, зависящее от многих факторов, поэтому его принято оценивать критериально. В настоящее время предложено более 20 критериев термостойкости, связанных с термическим сопротивлением материала, его упруго-деформационными характеристиками, условиями теплопередачи, а также формой и размерами изделий [1]. Все это свидетельствует о том, что создание материалов, характеризующихся оптимальной термостойкостью для определенных условий службы, является трудной задачей, если учесть, что некоторые характеристики меняются с температурой. Кроме того, высокая термостойкость материала не всегда означает высокую термостойкость изделий из него.

Анализ основных критериев термостойкости показал, что наиболее рационально проводить синтез термостойких материалов на основе оптимального сочетания кристаллических фаз с низким или отрицательным температурным коэффициентом линейного расширения и высокопрочных соединений.

Арсенал малорасширяющихся кристаллических фаз невелик, к ним можно отнести кордиерит ( $2\text{MgI}2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), эвкриптит ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), сподумен ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), тиалит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ). Высокопрочных фаз гораздо больше: корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), шпинель ( $\text{MgI} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и многие другие.

На основе различного сочетания вышеуказанных фаз можно синтезировать керамические материалы с широким диапазоном термических характеристик.

На кафедре технологии стекла и керамики БГТУ проведены многочисленные исследования по синтезу термостойких материалов на основе систем  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ . Изучены обширные области составов и влияние дополнительных компонентов, введенных в данные системы для модификации свойств и совершенствования технологического процесса. В результате проведенных исследований получены керамические материалы с рациональным сочетанием кристаллических фаз, обеспечивающих комплекс высоких термомеханических свойств наряду с высокой химической стойкостью, хорошими электроизоляционными и другими характеристиками. Данные по химико-минералогическому составу и свойствам разработанных материалов приведены в таблице 1.

Необходимо отметить, что изделия из термостойких материалов получают одноступенчатым прямым синтезом из доступных сырьевых материалов всеми известными методами керамической технологии [2 - 4].

В зависимости от исходного состава, режимов формования (давление прессования менялось от 20 до 600 МПа), применяемых минерализаторов, добавок и условий спекания были получены материалы двух типов:

- гомогенные плотные с высокой степенью спекания и обладающие повышенной механической прочностью (до 850 МПа);
- более пористые, крупнозернистые, менее спеченные и, следовательно, менее прочные, но с более низкими значениями ТКЛР (менее  $10 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ).

Рекомендации термостойких материалов для службы в тех или иных условиях более достоверны, если имеются данные о термическом старении материалов при разных режимах термоциклирования.

Таблица 1

## Фазовый состав и свойства термостойких керамических материалов

Система, дополнительные компоненты, сочетание кристаллических фаз	Основные характеристики	Дополнительные характеристики
MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> (электрокорунд, полевые шпаты, фосфатные связи, ниркон, органика, BaO, ZnO, Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ); кордиерит - муллит, кордиерит - муллит - корунд, кордесрит - шпинель, шпинель - корунд	Огнеупорность, °С - 1500 - 1670; ТКЛР 10 <sup>7</sup> , К <sup>-1</sup> - 17 - 45; $\sigma$ сжатия, МПа - 38 - 66; термостойкость, количество теплосмен - 60 - 100; водопоглощение, % - 7-16; пористость кажущаяся, % - 13-31	Удельное объемное сопротивление, Ом·см - 10 <sup>12</sup> - 10 <sup>14</sup> ; диэлектрическая проницаемость - 6,4 - 7,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> ; элекритит-кордиерит, сподумен - кордиерит, сподумен - шпинель - кордиерит	Огнеупорность, °С - 1580; ТКЛР 10 <sup>7</sup> , К <sup>-1</sup> - 4-14; $\sigma$ сжатия, МПа - 27-40; термостойкость, количество теплосмен - более 100; водопоглощение, % - 2,6 - 28; пористость кажущаяся, % - 13-31	Удельное объемное сопротивление, Ом·см - 10 <sup>12</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> ; (MgO, SnO, SrO, BaO, * ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , титановый шлак); муллит - титанат илюминия - рутил, муллит - рутил, муллит - корунд - рутил	Огнеупорность, °С - 1650 - 1750; ТКЛР 10 <sup>7</sup> , К <sup>-1</sup> - 11-56; $\sigma$ сжатия, МПа - 66-220; термостойкость, количество теплосмен - 40 - 100; водопоглощение, % - 0,1 - 6,6; пористость кажущаяся, % - 0,1 - 18	Кислотостойкость, % - 99,4; теплопроводность - 2,4 Вт/(м·К), вакуумилотная, диэлектрическая проницаемость - 10,2 - 19,8; диэлектрические потери (tg $\delta$ ) - 6 · 10 <sup>-4</sup>

Керамика может испытывать умеренные циклические нагрузки (огнеупорные капсулы при обжиге фарфора) и жесткие термоудары (детали в индукционных установках), при этом процесс термического разрушения происходит по-разному.

В результате проведенных исследований на керамических материалах различного фазового состава было установлено, что термостойкость керамики можно регулировать доступными технологическими методами, изменяя распределение структурных составляющих, а также размеры зерен, форму и распределение пор возле них. Для этого использованы минерализаторы, а также выгорающие компоненты, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В качестве минерализаторов были использованы оксиды типа RO (MgO, SnO, SrO и BaO), RO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) и природные материалы. Установлено благоприятное влияние некоторых минерализаторов на уплотнение керамики, увеличение ее механической прочности. Однако многие минерализаторы вызывают некоторое повышение температурного коэффициента линейного расширения, что обусловлено изменением фазового состава материала. Установлено также оптимальное количество выгорающих материалов и ПАВ, обеспечивающих равномерное распределение и сферическую форму пор.

В данной работе приведены результаты исследования термического старения огнеупорного материала на основе алюмотитансиликатной системы, обладающего высокими термомеханическими характеристиками и низкой пористостью.

Было исследовано изменение структуры, фазового состава и свойств образцов в процессе длительного термоциклирования (нагрев в электрической печи до температуры 1300°C со скоростью 250°C/ч и охлаждение до 20°C в течение 2 часов, общий цикл составляет около 6 часов) и мгновенного термоудара (образцы помещались в электрическую печь, разогретую до 1300°C и резко охлаждались в воде). Количество теплосмен в обоих случаях составляло 60. После каждых 10 циклов исследовались свойства (кажущаяся и истинная плотность, открытая, закрытая и общая пористость), фазовый состав и структура материалов.

Установлено, что вид термической нагрузки по-разному влияет на структуру керамики. Умеренное термоциклирование на первых циклах способствует уменьшению пористости и увеличивает степень закристаллизованности системы, так как происходит завершение процессов спекания и уплотнения системы. Затем происходит рост открытой пористости за счет развития поверхностных микротрещин. Начиная с 50-го цикла увеличивается объем закрытых пор, что обусловлено увеличением внутрипорового давления, образованием более плотной межкристалльной фазы и развитием процессов рекристаллизации. Уменьшается количество рутила, который переходит, вероятно, в образовавшуюся стеклофазу.

При термоударах (кратковременном воздействии температуры) фазовый состав образцов практически не меняется, так как недостаточно времени для протекания процессов спекания и рекристаллизации. Термоудары больше влияют на макроструктуру. В данном случае большое значение имеет состояние поверхности материала. С увеличением количества термоударов плавно растет открытая пористость, размеры кристаллов при этом практически не изменяются. Можно предположить, что во время термических ударов происходит некоторая компенсация термического расширения рутила и муллита анизотропным сжатием титаната алюминия.

Проведенное исследование позволило сделать вывод, что для умеренных режимов циклирования можно рекомендовать материалы с высокой прочностью, особенно если они используются в конструкции и несут определенную механическую нагрузку.

При жестких ударах, когда неизбежно разрушение изделий, применяются материалы с более низкой начальной прочностью, но способные к релаксации напряжений за счет своей микро- и макроструктуры.

Необходимо отметить, что полученные материалы, благодаря рациональному фазовому составу и специальной структуре, обладают достаточной термической устойчивостью, как к умеренным с циклическим воздействием температуры, так и к жестким термоударам.

Разработаны технологические параметры получения керамических термостойких деталей любых типоразмеров и формы различными способами керамической технологии, включая импульсное прессование. Имеется опыт в

проектировании сложных прессформ. Разработанные материалы внедрены в качестве высокотемпературных термо- и электроизоляторов в индукционных печах и печах сопровитвления, а также огнеприпаса, подложек и других изделий на различных предприятиях республики (Минский тракторный завод, Борисовский завод «Гидроусилитель», НПО «Белтехнология» и др.) и за рубежом. По своим термомеханическим характеристикам и сроку службы они не уступают импортным аналогам.

#### *Список литературы*

1. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982.
2. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Каврус И.В. Термостойкая и высокопрочная керамика на основе системы  $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  // Стекло и керамика. – 1996. – № 1-2. – С. 24-26.
3. Конструкционная термостойкая керамика на основе алюмотитансиликатной системы / Е.М.Дятлова, Е.М.Бобкова, В.Н. Самуйлова, Т.Н. Юркевич // Стекло и керамика. – 1988. – № 8. – С. 18-20
4. Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Колонтаева Т.В. О некоторых технологических аспектах активизации процесса спекания огнеупорной алюмосиликатной керамики // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хім. навук. – № 1. – С. 108-113

УДК 666.762

**Е.М. Дятлова, С.А. Гайлевич, Г.Я. Миненкова, О.С. Волчкова**

Белорусский государственный технологический университет, г.Минск

### **ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ**

Теплоизоляционные материалы относятся к числу эффективных строительных материалов, позволяющих существенно снизить материалоемкость конструкций и сооружений. Керамические теплоизоляционные изделия применяются главным образом для устройства тепловой изоляции различного рода промышленных высокотемпературных агрегатов, а также другой технологической аппаратуры. Они используются в рабочей футеровке печей, не подвергающейся действию расплавов, истирающих усилий и механических ударов или в промежуточной изоляции [1]. Температура применения керамических теплоизоляционных материалов может колебаться в широких пределах и определяется в основном физико-химическими характеристиками применяемого сырья и конечными свойствами изделий. В РБ отсутствует производство тугоплавких теплоизоляционных материалов, но наличие соответствующей сырьевой базы (тугоплавкие глины месторождений «Городное» и «Городок», каолины месторождений «Ситница» и «Глушковичи», карбонатные породы, недорогие отходы различных производств) определяет принципиальную возможность их получения и освоения на промышленном уровне.

Как известно, теплоизоляционные материалы и изделия характеризуются малой теплопроводностью, которая обусловлена их высокопористым стро-