



**им. Д. И. Менделеева**

**МИНИСТЕРСТВО  
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**РАФАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ  
ПОПИЛЬСКИЙ  
(1912 - 1984)**

**САМЫЙ ЭРУДИРОВАННЫЙ  
ПРОФЕССОР НА КАФЕДРЕ**

Москва

2012

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

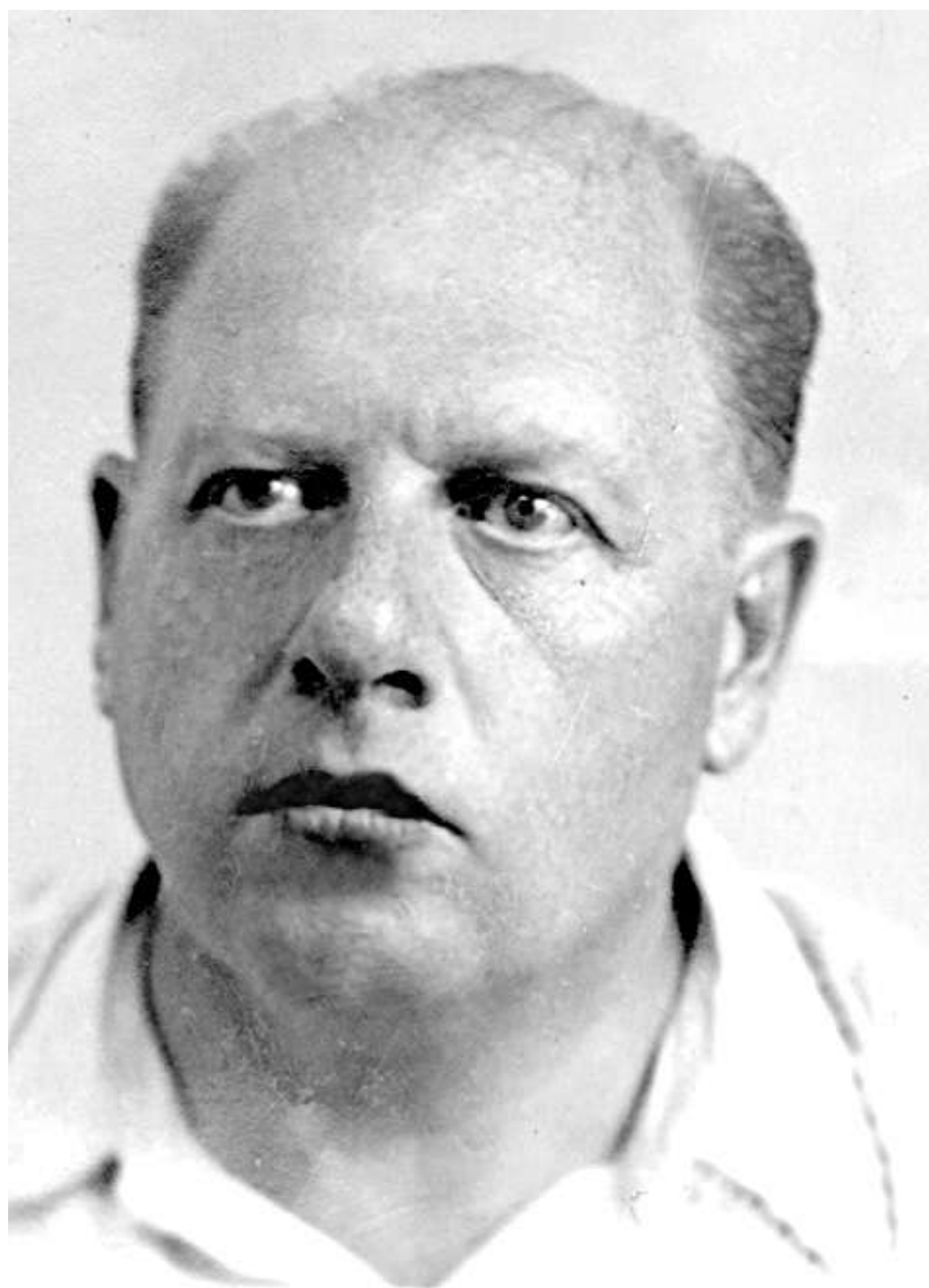
---

**РАФАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ  
ПОПИЛЬСКИЙ  
(1912 - 1984)**

**САМЫЙ ЭРУДИРОВАННЫЙ ПРОФЕССОР  
НА КАФЕДРЕ**

Москва  
2012







УДК 666.9

ББК 63.3:35.41

P26

Авторы – составители: д-р хим. наук, проф. А. В. Беляков, д-р техн. наук, проф. Е. С. Лукин, д-р. техн. наук, проф. Н. А. Макаров, канд. техн. наук, доц. А. И. Захаров, канд. техн. наук Н. С. Чернецкая, канд. техн. наук М. А. Варганян, С. В. Житнюк

**P26 Рафаил Яковлевич Попильский (1912 - 1984). Самый эрудированный профессор на кафедре.** Сер. «Знаменитые менделеевцы» / Авторы – составители: А. В. Беляков, Е. С. Лукин, Н. А. Макаров [и др.]. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 680 с.

ISBN 978-5-7237-1011-5

В книге-монографии из серии «Знаменитые менделеевцы» отражена научная, педагогическая и общественная деятельность крупного ученого и замечательного человека, доктора технических наук, профессора кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева Рафаила Яковлевича Попильского.

В монографию включены избранные работы Р. Я. Попильского, копии некоторых его документов, воспоминания коллег и учеников, библиография трудов, основные даты жизни и деятельности ученого.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников - химиков и химиков-технологов, студентов и аспирантов, а также читателей, интересующихся историей отечественной науки и керамической промышленности.

УДК 666.9

ББК 63.3:35.41

ISBN 978-5-7237-1011-5

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012

*Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров  
РХТУ им. Д. И. Менделеева выражает огромную благодарность  
доктору технических наук, профессору  
Ульфату Шайхизамановичу Шаяхметову  
за содействие в издании книг серии «Знаменитые менделеевцы»  
о профессорах кафедры и настоящей монографии.*

К читателям.....	<u>13</u>
Биография Р. Я. Попильского.....	14
Творческая и научная деятельность профессора Р. Я. Попильского...	22
Копии некоторых документов из личного дела Р. Я. Попильского.....	31
Хронологический перечень опубликованных работ.....	<u>57</u>
Изобретения.....	<u>75</u>
Диссертационные работы, выполненные под руководством Р. Я. Попильского.....	77
Избранные труды.....	<u>80</u>
Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Керамические свойства тонкодисперсного (мокромолотого) андалузита.....	81
Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. К технологии высокоглиноземистых огнеупоров с применением технической окиси алюминия.....	98
Р. Я. Попильский и А. В. Смоля. О послойной плотности огнеупорных масс при прессовании.....	115
Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Процесс производства высокоглиноземистого огнеупора на основе синтеза муллита.....	131
Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Современные методы производства огнеупоров и «кристаллокерамика» проф. И. И. Китайгородского.....	145
Р. Я. Попильский. О некоторых особенностях спекания высокоглиноземистых огнеупоров с муллито-корундовым наполнителем (шамотом).....	167
Р. Я. Попильский. К вопросу о рациональной технологии высокоглиноземистых огнеупоров на основе технической окиси алюминия.....	192
Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, З. К. Стерлядкина. Объемно-структурные изменения, связанные с фазовыми	

превращениями при обжиге муллито-корундовых огнеупоров.....	203
Л. В. Виноградова, Д. С. Рутман, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. Опытное производство термостойких муллито-корундовых изделий на подольском заводе огнеупоров.....	224
Р. Я. Попильский и И. Г. Давидян. Об анизотропии структуры прессованных огнеупорных изделий.....	229
Р. Я. Попильский и Г. А. Серова. О некоторых процессах разрушения высокоогнеупорных материалов при воздействии высоких температур и переменной газовой среды.....	239
Р. Я. Попильский и Г. А. Серова. Получение кристобалита для технических целей из кварцевого песка.....	247
Р. Я. Попильский и И. П. Галкина. Опыты литья многошамотных изделий из шликера.....	263
Л. В. Виноградова, Г. С. Макарова, Д. С. Рутман, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Г. А. Серова. Производство спекшейся керамики из окиси магния.....	278
Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Цзян Дун-Хуа. Влияние некоторых добавок на спекание и свойства периклазовой высокоогнеупорной керамики.....	281
И. П. Галкина, Р. Я. Попильский. Некоторые свойства высокоогнеупорной керамики в системе $MgO - MgAl_2O_4$ .....	298
Р. Я. Попильский, И. Е. Нишанова. К вопросу о процессах, протекающих при обжиге керамики на основе кварцевого стекла.....	315
И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман. Теплоизоляционная пенокерамика на основе измельченного плавленого кварца.....	324
И. М. Демонис, Р. Я. Попильский. Об устойчивости твердых растворов $ZrO_2 - CaO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ в циркониевой	

керамике.....	333
И. М. Демонис, Р. Я. Попильский, Е. Я. Шапиро, Д. Н. Полубояринов. Некоторые свойства циркониевой керамики, стабилизированной окисью кальция.....	343
Д. Б. Миньков, Я. И. Громов, Р. Я. Попильский. Прессование огнеупорных брусьев из мелкозернистых масс на гидравлических прессах.....	352
Н. Н. Устюжанина, Р. Я. Попильский. Получение и характеристика спекаемости корундовой керамики на основе окиси алюминия особой чистоты.....	362
Л. М. Демиденко, В. К. Воробьев, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов. Исследование электропроводности окисной керамики в широком интервале температур.....	369
Л. М. Демиденко, И. М. Демонис, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. Проводимость керамики на основе кубических твердых растворов в системах $ZrO_2 - CaO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ .....	376
Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, В. С. Бакунов, Р. Я. Попильский, Д. Н. Полубояринов. Электропроводность $ZrO_2$ , стабилизированной $Sc_2O_3$ .....	383
Р. Я. Попильский, Ф. А. Акопов. Плотные тигли повышенной термостойкости из плавленной двуокиси циркония.....	388
Л. Р. Зайонц, Р. Я. Попильский, А. А. Ананьева, Н. Б. Фельдман, Г. Д. Денисов. Исследование влияния парциального давления кислорода при дополнительном обжиге материалов системы ЦТС на их диэлектрические свойства.....	398
Л. Р. Зайонц, Г. А. Ададунов, Р. Я. Попильский, А. И. Дремин. Свойства пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца, спрессованной взрывом.....	403
Л. Р. Зайонц, Р. Я. Попильский, А. А. Ананьева, Г. Д. Денисов.	

Исследование влияния давления газовой среды на термическую диссоциацию и свойства керамики системы ЦТС при дополнительном обжиге.....	412
В. А. Смирнов, Р. Я. Попильский. Получение спекшейся керамики из окиси скандия и изучение ее некоторых термомеханических свойств.....	418
Л. Н. Попова, Р. Я. Попильский. О фазовых соотношениях и некоторых свойствах циркониевой керамики в системе $ZrO_2 - Yb_2O_3$ .....	424
Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, В. С. Бакунов. Электролитическое разложение твердых растворов на основе двуокиси циркония.....	429
В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Н. Н. Устюжанина. Ползучесть поликристаллической керамики на основе $Al_2O_3$ повышенной чистоты.....	436
Р. Я. Попильский, В. А. Смирнов. Высокотемпературная керамика из окиси скандия.....	446
Р. Я. Попильский, Л. Е. Адушкин, Ю. Е. Пивинский, Ф. Я. Бородай. Исследование некоторых свойств кварцевой керамики в широком интервале температур.....	457
Т. Ф. Баранова, Р. Я. Попильский. Получение и некоторые свойства спеченной керамики на основе окиси кальция повышенной чистоты.....	470
Т. Ф. Баранова, Р. Я. Попильский. Некоторые характеристики порошков $La_2O_3$ , полученных различными методами, и их спекаемость.....	484
Р. Я. Попильский, Л. Н. Попова. Влияние микроструктуры на электропроводность твердых растворов $ZrO_2 - Sc_2O_3$ .....	493
Р. Я. Попильский, Н. К. Круглов. Прессование тонкозернистых масс в специальной форме при высоких удельных давлениях.....	502

С. Н. Неумеечева, Р. Я. Попильский, Т. В. Ефимовская. В. В. Сахаров. Керамика на основе Na-β-глинозема.....	507
Бересневич Л. А., Попильский Р. Я. Получение керамики с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе матрицы плавленного кварца.....	514
В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский, М. А. Андрианов, Е. Д Резникова, А. В. Сатановский. Получение и основные свойства высокотемпературных проводящих материалов на основе хромитов лантана и иттрия.....	527
С. С. Апоян, В. С. Бакунов, Р. Я. Попильский. Исследование электропроводности при синтезе хромомагнезиальной шпинели.....	542
В. С. Бакунов, А. В. Беляков. Н. Т. Джигайло, Р. Я. Попильский. О возможности получения плотной керамики из цирконатов щелочноземельных металлов при совмещении синтеза и спекания.....	551
В. Х. Кулиев, Р. Я. Попильский, В. С. Бакунов. Использование эффекта Френкеля для получения термостойкого огнеупора на основе хромита магния.....	561
В. А. Безлепкин, Р. Я. Попильский, Н. Т. Андрианов, С. Я. Гордеев, Е. С. Лукин. Особенности спекания корундовой керамики в среде водорода.....	571
Л. В. Виноградова, М. К. Гальперина, Р. Я. Попильский. Влияние усадочных напряжений на проницаемость кислотоупорной керамики.....	577
Л. В. Виноградова, М. К. Гальперина, Р. Я. Попильский. К вопросу о природе водопроницаемости кислотоупорных кермических изделий, изготовленных из кумакских глин.....	586
Л. В. Виноградова, М. К. Гальперина, Р. Я. Попильский, В. Е. Гонтмахер. Влияние усадочных напряжений на формирование	

водопроницаемой структуры кислотоупорной керамики из глин различного минерального состава .....	595
Беляков А. В., Попильский Р. Я., Власов А. С., Митрохин В. С., Джигайло Н. Т., Бакунов В. С., Боровкова Л. Б. Синтез образцов системы $ZrO_2 - SrO$ .....	609
Воспоминания близких и друзей.....	<u>617</u>
А. В. Беляков. Самый эрудированный профессор на кафедре.....	618
И. Я. Гузман. Рафаил Яковлевич Попильский.....	<u>626</u>
Ф. А. Акопов. Заметки о Рафаиле Яковлевиче Попильском.....	630
Т. Ф. Баранова. Вспоминая профессора Рафаила Яковлевича Попильского.....	633
Ж. Н. Демидова. Воспоминания о Рафаиле Яковлевиче Попильском.....	642
И. М. Демонис. Р. Я. Попильский – мой главный наставник в науке.....	644
А. П. Жуков. О Р. Я. Попильском (байка).....	<u>651</u>
Л. Р. Зайонц. Незабываемый Рафаил Яковлевич Попильский.....	653
В. Г. Лемешев. О Рафаиле Яковлевиче Попильском.....	657
Ю. Е. Пивинский. О нашем творческом сотрудничестве (к 100-летию со дня рождения Р. Я. Попильского).....	660
Б. И. Поляк. Рафаил Яковлевич Попильский, Ученый и Учитель.....	668
Л. В. Юрковская (Виноградова). О руководителе диссертации Р. Я. Попильском.....	676
Заключение.....	680



## К ЧИТАТЕЛЯМ

Имя доктора технических наук, профессора кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Рафаила Яковлевича Попильского широко известно среди керамиков и занимает достойное место в плеяде ученых, имена которых составляют гордость и славу не только Менделеевского университета, но и всей нашей страны.

На силикатном факультете все знали Рафаила Яковлевича, который, благодаря своей комплекции, величественно перемещался по коридорам института. Все знали о его блестящей эрудиции с области силикатов и не стеснялись приходить к нему с вопросами, на которые он практически всегда давал обстоятельные ответы. Если вопросы были узкоспециальными, то он всегда предупреждал, что тонкостей данного раздела не знает, но, опираясь на физико-химические основы, может высказать свои соображения, если они интересны спрашивающему. Его ответы всегда оказывались очень полезными. Сотрудники кафедры керамики считали его самым умным профессором на кафедре.

Р. Я. Попильский в стенах родной Менделеевки прошел все ступени своей профессиональной карьеры – студент, м.н.с., ассистент, доцент, профессор одной из ведущих кафедр страны. Рафаил Яковлевич был человеком умным, широко эрудированным, целеустремленным, поражающим окружающих глубиной и оригинальностью научных решений.

Он был членом ученого совета МХТИ по присуждению степеней доктора наук (в то время докторские диссертации защищали на общеинститутском ученом совете) и членом ученого

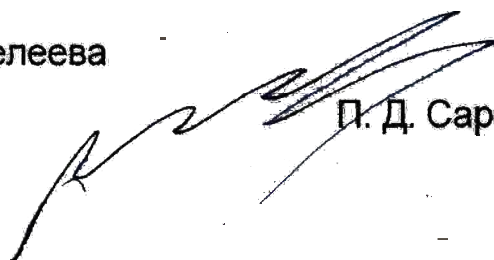
совета факультета по присуждению степеней кандидатов технических наук. Всех поражала его способность дремать на заседаниях, а затем задавать настолько точные и умные вопросы, что они порой ставили в тупик защищающихся. Его выступления на ученых советах и конференциях всегда были настолько логичными, умными и строго аргументированными, что всем становилось все ясно, и дальше обсуждать уже было нечего. Причем он стремился найти и выделить самые важные детали обсуждаемого научного вопроса, которые он называл «изюминками», что порой открывал новые горизонты, неожиданные для докладчика.

Рафаил Яковлевич был прекрасным ученым и педагогом. Под его руководством подготовлено 15 кандидатов наук. Им опубликовано более 120 научных и 12 учебно-методических работ и монографий. Под руководством Р. Я. Попильского его учениками и коллегами были разработаны технологии новых керамических, оказавших большое влияние на развитие материалов для электроники и авиакосмического комплекса страны. Особенно велик его вклад в теорию прессования керамических порошков, чему была посвящена его докторская диссертации и изданы две монографии.

Уверен, что книга о Рафаиле Яковлевиче Попильском будет с интересом встречена читателями.

Президент РХТУ им. Д. И. Менделеева

Академик



П. Д. Саркисов

## БИОГРАФИЯ Р. Я. ПОПИЛЬСКОГО

Рафаил Яковлевич Попильский родился 19 октября 1912 года в Смоленске в купеческой еврейской семье. Его отец имел высшее юридическое образование. Мать была врачом.

В конце 1918 года семья переехала в Москву. В 1928 году Р. Я. Попильский окончил среднюю школу-девятилетку с химическим уклоном и далее всю жизнь был связан с химией. В 1930 году поступил на работу во Всесоюзный научно-исследовательский институт строительных материалов (ВИСМ) на должность препаратора. В дальнейшем ВИСМ был разделен на несколько институтов. Р. Я. Попильский перешел во вновь организованный Институт огнеупоров. Там он последовательно занимал должности препаратора, лаборанта, старшего лаборанта, научного сотрудника. В 1934 году Институт огнеупоров был переведен в Ленинград и Р. Я. Попильский переехал вместе с ним.

Одновременно с работой приступил в 1935 году к заочной учебе в МХТИ им. Д. И. Менделеева. Для того, чтобы перейти на очное отделение МХТИ им. Д. И. Менделеева, он в 1936 году ушел из Института огнеупоров и вернулся в Москву.

В 1937 году отец был осужден по статье 58-10 на 10 лет и освобожден после отбытия срока в 1947 году. Донос написал его лаборант, который сообщил, что отец Р.Я.Попильского, якобы, хорошо отзывался о Л.Троцком. Это весьма сомнительно. Учитывая свое непролетарское происхождение, отец был осторожен в своих высказываниях и от политики держался в стороне. Система ГУЛАГа активно занималась народным хозяйством, в частности, заготовкой леса, и вносила свой вклад в экономику страны. Ей, как и всей стране, были очень нужны грамотные специалисты с высшим образованием, которых тогда катастрофически не хватало. Будучи в ссылке, отец

Р.Я.Попильского, как специалист, проработал весь срок плановиком в леспромхозе в селе Долгий Мост. Не исключено, что именно благодаря этому, не смотря на надуманность обвинения, его не пытались оправдать и отпускать раньше срока.

Тогда среди комсомольцев было принято в случае осуждения родителей по статье 58-10 отказываться от них, демонстрируя свое осуждение их проступку. Комсомольцу Р. Я. Попильскому тоже предложили отказаться от своего отца, как «врага народа». Он отказался это сделать, был исключен из комсомола, но из-за отличной успеваемости и существовавшей в МХТИ обстановки его не отчислили из института. Никаких других санкций за это впоследствии к нему не применяли, но в партию он не вступал. Мать Р. Я. Попильского жила в Москве и работала врачом-экспертом во ВТЭК.

В 1940 году Р. Я. Попильский с отличием окончил кафедру керамики силикатного факультета МХТИ, получил диплом № 206281 инженера-технолога силикатной специальности и был распределен на Московский стекольный завод Наркомата электронной промышленности (в дальнейшем Опытный завод НИИ электротехнического стекла). Там он сначала работал начальником смены, а затем зам. начальника цеха. Через много лет он вернется на это предприятие.

В 1942 году его мобилизовали в ряды Рабоче-крестьянской красной армии (РККА). Сначала с мая 1942 по июнь 1942 года он был рядовым красноармейцем 357-го запасного стрелкового полка. Поскольку он имел высшее химико-технологическое образование, а кадры тогда старались использовать с максимальной пользой, то его направили на курсы начальников главных химлабораторий при Вольском училище химзащиты. В военное время курсы были сокращенными, и курсантом он побыл только с июня по октябрь 1942

года. После окончания курсов ему было присвоено звание техника-лейтенанта. Далее его служба была связана с химзащитой. Воевал сначала в составе Брянского фронта, а затем – 2-го Белорусского фронта. Сначала его назначили зам. командира роты по строевой части 427-й отдельной роты химзащиты 342-й стрелковой дивизии, где он прослужил с октября 1942 по февраль 1943 года. С февраля 1943 года до конца войны и демобилизации в октябре 1945 года он служил начальником химической службы 48-го отдельного моторизованного понтонно-мостового батальона. Воевал на территории СССР, Польши и Германии. Таким образом, в военных действиях он участвовал два с половиной года.

Р. Я. Попильскому очень повезло. Он не получил ни одного серьезного ранения или контузии. Обычно понтонеры немцы пытались уничтожить в первую очередь, используя авиацию и артиллерию, и бойцы понтонно-мостовых батальонов несли большие потери. Сам он рассказывал, что его назначили служить на складе, который обычно располагался километрах в десяти от передовой и тщательно маскировался. Их бомбили и обстреливали значительно реже, чем понтонные переправы. Как человек скромный, Р. Я. Попильский не выпрашивал награды. Поэтому у него нет высоких наград. В 1944 году был награжден медалями «За боевые заслуги», «За взятие Кенигсберга», а также впоследствии семью юбилейными медалями. Последняя должность в армии – начальник химической службы в инженерной части и звание инженер-капитан. Как специалиста народного хозяйства его демобилизовали в октябре 1945 года.

С 1 ноября 1945 года Р. Я. Попильский поступил в отдел научно-исследовательских работ (ОНИР) МХТИ им. Д. И. Менделеева на должность младшего научного сотрудника, которая в те времена была конкурсной, на кафедру технологии керамики и огнеупоров. Затем, 6

марта 1946 года, его перевели по конкурсу в младшие научные сотрудники. Он занимался научной работой и без отрыва от производства под руководством Д. Н. Полубояринова выполнял кандидатскую диссертацию на тему «Высокоглиноземистые многошамотные огнеупоры с применением технической окиси алюминия». 11 июня 1947 года на Ученом совете МХТИ им. Д. И. Менделеева (протокол № 86) он успешно защитил диссертацию на соискание степени кандидата технических наук. 15 сентября 1947 года его переводят по конкурсу в старшие научные сотрудники. В этой должности он проработал до 20 декабря 1953 года, занимаясь научной работой и выполняя хоздоговорные работы. 20 декабря 1953 года его перевели на преподавательскую работу в ассистенты. Он проработал ассистентом до 1 сентября 1956 года, когда его перевели в доценты. Доцентом на кафедре он проработал до 29 августа 1959 года.

29 августа 1959 года его направили в порядке перевода в НИИ электротехнического стекла (НИИЭС) Госкомитета радиоэлектроники (тогда на некоторое время Министерства были заменены на госкомитеты), где он в 1940 году начинал свою трудовую деятельность после окончания МХТИ. Сначала он работал старшим научным сотрудником в лаборатории огнеупоров, затем в должности и. о. начальника лаборатории вакуумной керамики. При этом он продолжал работать на кафедре керамики и огнеупоров на условиях почасовой оплаты. С 1 сентября 1961 года он переходит с почасовой оплаты на 0,5 ставки доцента на кафедре керамики и огнеупоров и работает так по 1 сентября 1964 года.

1 сентября 1964 года Р. Я. Попильский возвращается на должность штатного доцента кафедры керамики и огнеупоров, а в НИИЭСе продолжает работать по совместительству. В 1963 году у Р. Я. Попильского защищает кандидатскую диссертацию его аспирант Ф. В.

Кондрашов. Работа кажется Р. Я. Попильскому весьма удачной, и он решает сделать на эту тему докторскую диссертацию. Его диссертация также посвящена изучению процессов полусухого прессования керамических порошков. В МХТИ им. Д. И. Менделеева Р. Я. Попильский приступает к написанию докторской диссертации по процессам прессования керамических порошков, используя не только материалы В. Ф. Кондрашова, но и данные из статей, которые он творчески перерабатывает для подтверждения системы своих взглядов на процессы прессования керамических порошков. Когда в 1968 году он выпустит свою знаменитую книгу «Прессование керамических порошков», то сделает Ф. В. Кондрашова своим соавтором.

Талант и работоспособность Р. Я. Попильского позволили ему очень быстро написать диссертацию. Автореферат диссертации на тему «Исследование процессов прессования порошкообразных масс в технологии керамики и огнеупоров» был издан в 1965 году. Защитил он диссертацию примерно 23 – 25 июня 1966 года. В те времена практически все докторские диссертации ВАК направлял на дополнительную экспертизу так называемому «черному оппоненту». Скорее всего, ее направили в Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров Анатолию Семеновичу Бережному, который был тогда его директором, и его имя сегодня носит этот институт. В то время там серьезно и продуктивно занимались изучением процессов прессования. Поскольку работа была хорошая, то и отзыв был положительным. Но на все это ушел целый год, и диссертация была утверждена ВАК только в июне 1967 года (решение ВАК от 17 июня 1967 года, протокол № 38). Через месяц он получил диплом доктора технических наук (диплом доктора наук МТК № 002597 от 27 июля 1967 года). В 1969 году ему было присвоено звание профессора по кафедре химической технологии керамики и огнеупоров (аттестат профессора

МПР № 012351, Москва, 1 июля 1969 года), и с 30 апреля 1969 года он становится профессором кафедры и работает в этой должности до своей смерти.

В 1947 году Р. Я. Попильский женился. Ему было уже 35 лет, а его жене Буне Ильиничне (1919 года рождения) – 28 лет. В 1948 году у них родилась дочь – Маргарита. Р. Я. Попильский за время жизни в Москве сменил несколько квартир. Сначала семья проживала по адресу: Москва, Большой Агафоньевский пер., д. 30, кв. 8 (до начала 50-х годов), затем переехала по адресу Москва, ул. Мясковского, д. 30, кв. 3. В начале 60-х годов они поменяли свою квартиру и квартиру родителей и переехали в малогабаритную, но трехкомнатную квартиру по адресу: Москва, Лазовский пер., д. 4, кв. 63. Там семья жила вместе с родителями Р. Я. Попильского. Затем ему удалось поменяться, чтобы передать эту квартиру дочери, а сам он переехал в маленькую двухкомнатную квартиру недалеко от станции метро Аэропорт по адресу: Красноармейская ул., д. 32, кв. 88, где прожил до своей кончины. К сожалению, после замужества и рождения внучки его дочь заболела тяжелым психическим заболеванием. Р. Я. Попильский мужественно переносил эту трагедию и сумел своим поведением на работе сделать так, что на кафедре об этом знали только очень немногие близкие ему люди.

Р. Я. Попильский к любым делам всегда относился очень ответственно, хотя никогда не старался любой ценой занять начальственную должность. Его фундаментальный научный подход к делу распространялся на все, чем он занимался. Это относилось и к общественной работе. После демобилизации он работал в профсоюзной организации института. С 1946 по 1949 год его выбрали председателем цехкома силикатного факультета. За ответственное отношение к порученному делу его с 1949 по 1951 год избирали членом месткома



профсоюзной организации сотрудников института (председателем производственно-массовой комиссии). В 1953 году он успешно окончил вечерний университет марксизма-ленинизма. Хотя Р. Я. Попильский не вступал в партию, он живо интересовался политикой в стране и за рубежом. Долгие годы был уполномоченным от общества «Знание» на факультете. Входил в редколлегии журналов «Огнеупоры» и «Стекло и керамика».

Умер он неожиданно для всех. Ему сделали операцию по поводу простатита, которую делал известный хирург Мазо. Операция прошла вполне успешно, но выяснилось, что у него открылась язва 12-перстной кишки. Потребовалась срочная вторая операция, которую сделал другой хирург, и она оказалась менее успешной. Начался перитонит, и пришлось делать третью операцию. Во время этой операции у него не выдержало сердце. Р. Я. Попильский умер 3 марта 1984 года. Похороны прошли на кладбище Даниловского монастыря, где в колумбарии были похоронены его родители. Народу было очень много, поскольку его любили и уважали не только в МХТИ, но и в НИИЭСе, НИИСтройкерамике и многих других организациях Москвы. Гроб с телом Р. Я. Попильского несли его ученики – сотрудники кафедры.

Рафаил Яковлевич внес значительный вклад в науку и технологию керамики, ориентируясь, прежде всего, на решение наиболее актуальных практических задач. Его стремление к внедрению полученных результатов в производство, глубокий научный подход к нахождению эффективных решений, тщательное и ответственное отношение к эксперименту и интерпретации результатов являются достойным примером для подражания.

Заведующий кафедрой химической технологии  
керамики и огнеупоров, доктор химических наук,  
профессор  
А. В. Беляков

## **ТВОРЧЕСКАЯ И НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРОФЕССОРА Р. Я. ПОПИЛЬСКОГО**

Творческая и научная деятельность Рафаила Яковлевича Попильского была обширна и разнообразна.

В первых своих научных работах Рафаил Яковлевич занимался в основном огнеупорными материалами. Первая его публикация была в 1932 году и посвящена сухому прессованию шамотных огнеупоров. В этот период разрабатывалась методика определения деформации огнеупоров под нагрузкой, и Рафаил Яковлевич принимал в этом непосредственное участие. В 1934 – 35 годах была опубликована его методика измерения температуры при деформации под нагрузкой огнеупоров, что является очень важным для получения достоверных данных о деформации. Методика определения деформации под нагрузкой практически в неизменном виде используется до настоящего времени на предприятиях огнеупорной промышленности.

После окончания Великой Отечественной войны Рафаил Яковлевич вернулся на кафедру и поступил в аспирантуру. Под руководством Д. Н. Полубояринова Рафаил Яковлевич выполнял научную работу по разработке технологии высокоглиноземистых огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов. По этим исследованиям Рафаил Яковлевич в 1947 году защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Высокоглиноземистые многошамотные огнеупоры с применением технической окиси алюминия». Но и после защиты исследования по совершенствованию технологии высокоглиноземистых огнеупоров были продолжены. В этих исследованиях уделялось внимание вопросам качественного прессования изделий, особенности спекания, что позволило разработать наиболее рациональную технологию, которая в середине 50-х годов

была внедрена на Подольском заводе огнеупорных изделий. Одновременно под руководством Д. Н. Полубояринова вместе с А. А. Майером Рафаил Яковлевич занимался разработкой технологии чисто корундовых изделий отливкой из водных суспензий глинозема, которая также была внедрена на том же заводе. Продолжились также работы по исследованию процессов прессования многошамотных изделий, изучению анизотропии структуры прессованных изделий, причин разрушения высокоогнеупорных материалов при воздействии высоких температур и переменной газовой среды, а также применению шликерного литья для изготовления огнеупоров из многошамотных масс. В конце 50-х годов вместе с Г. А. Серовой Рафаилом Яковлевичем была проведена важная научная работа по получению кристобаллита из кварцевого песка, применяемого для технических целей, и получено авторское свидетельство.

Дальнейшие научные исследования Рафаил Яковлевич проводил по нескольким направлениям. Особое внимание было обращено на изучение совместно с Ф. В. Кондрашовым явлений запрессовки воздуха и упругого расширения при прессовании грубозернистых керамических масс и разработку методики измерения упругого расширения и давления запрессованного в образце воздуха. В результате этих работ впервые было предложено применение вакуумирования при прессовании огнеупорных изделий сложной формы и особенно крупногабаритных изделий. Технология прессования огнеупоров с одновременным вакуумированием была внедрена на Семилукском заводе огнеупоров, который производил огнеупоры, начиная с шамотных и до высокоглиноземистых с содержанием  $Al_2O_3$  до 80 – 82 %. Об эффективности вакуумирования при прессовании керамических изделий Рафаилом Яковлевичем вместе с Ф. В. Кондрашовым была опубликована в 1964 году статья в журнале «Стекло и керамика».

В это же время Рафаил Яковлевич руководил работой по разработке технологии плотной керамики из оксида магния, которую выполнял аспирант из Китайской Народной Республики Цзян Дун-Хуа. Им были исследованы влияние термической обработки и вибропомола оксида магния на ее дисперсность, гидротационную способность и спекание, а также влияние некоторых добавок на спекание и свойства периклазовой керамики. Пожалуй, эти исследования были одними из первых в стране по разработке технологии плотной керамики из окиси магния. Эта технология была внедрена на Подольском заводе огнеупоров, и в 1961 году в журнале «Огнеупоры» была опубликована статья «Производство керамики из окиси магния» вместе с работниками завода Л. В. Виноградовой, Т. С. Макаровой, Д. С. Рутманом, Д. Н. Полубояриновым и Г. А. Серовой. Работа Цзян Дун-Хуа позволила уточнить некоторые особенности технологии, которые были приняты во внимание на Подольском заводе. Работа по технологии керамики из окиси магния и керамики составов в системе  $MgO - MgO \cdot Al_2O_3$ , начиная от  $MgO$  и его составов  $MgO$  с различным содержанием  $Al_2O_3$  вплоть до  $MgO \cdot Al_2O_3$ , была проведена под руководством Рафаила Яковлевича его аспиранткой И. П. Галкиной, которая защитила диссертацию в 1966 году. Эта работа показала возможности получения керамики разнообразных составов в системе  $MgO - MgO \cdot Al_2O_3$  с различными свойствами и при разных температурах спекания.

В 1959 году была опубликована информация о получении беспористой керамики «Lucalox» фирмой «Дженерал Электрик». Будучи ученым, интересующимся всем новым в области технологии керамики, Рафаил Яковлевич вместе с сотрудниками НИИЭСа Ю. Ф. Понкратовым, Т. В. Ефимовской, И. М. Койфман с 1962 года начал исследования по разработке беспористой корундовой керамики, которая была названа «Поликор» и через некоторое время технология этой

керамики была внедрена на заводе электронной промышленности в г. Кинешме, который был и назван – завод «Поликор». Когда технология была полностью освоена, завод «Поликор» стал выпускать подложки для интегральных схем. Керамика «Поликор» представляет собой оксид алюминия высокой чистоты с добавкой 0,2 – 0,3 мас.% MgO. В середине 70-х годов усилиями Н. Т. Андрианова с сотрудниками лаборатории керамики НИИЭСа на Бокситогорском металлургическом комбинате была освоена технология глинозема марки ГЛМК, который затем был использован на заводе «Поликор» для производства качественных подложек. Этот завод до сих пор выпускает подложки из этой керамики, основы которой были разработаны под руководством Рафаила Яковлевича в начале 60-х годов.

В середине 60-х годов возник повышенный интерес к керамике из кварцевого стекла, которая обладала рядом очень важных свойств: очень высокой термостойкостью, радиопрозрачностью и др. На нашей кафедре под руководством И. Я. Гузмана работу по технологии кварцевой керамики выполняла И. Е. Нишанова, а Рафаил Яковлевич помогал в выполнении этой работы как консультант. По результатам этих исследований был опубликован ряд статей, в которых рассматривались вопросы технологии керамики из кварцевого стекла, процессы, протекающие при обжиге керамики на основе кварцевого стекла, а также получение и свойства пористой теплоизоляционной керамики, обладающей очень низкой теплопроводностью.

Одновременно Рафаил Яковлевич обобщил результаты исследований по прессованию керамических порошков и в 1965 году защитил докторскую диссертацию на тему: «Исследование процессов прессования порошкообразных масс в технологии керамики и огнеупоров», а 1968 году в соавторстве с Ф. В. Кондрашовым была издана издательством «Металлургия» монография «Прессование

керамических порошков». Эта книга была важным пособием для преподавателей, аспирантов и студентов, так как содержала основополагающие сведения о подборе зернового состава, процессах прессования разнообразных по дисперсности порошков, что позволяло грамотно подойти к изготовлению керамических образцов и изделий при выполнении научных работ.

В 60-х годах многие организации страны занимались разработкой и исследованием свойств стабилизированного диоксида циркония: в Москве (Институт высоких температур), в Ленинграде (Институт огнеупоров и химии силикатов), в Свердловске (Восточный институт огнеупоров), в Харькове (Украинский институт огнеупоров). На нашей кафедре в конце 50-х годов начал заниматься этой проблемой Георгий Периклович Каллига. Он исследовал стабилизацию диоксида циркония, спекание и свойства получаемой керамики, а также технологию изделий, получаемых методом литья в гипсовые формы. По результатам этих исследований Г. П. Каллига написал монографию «Литье циркониевых огнеупорных изделий». К прискорбию, Г. П. Каллига скончался в 1964 году после взрыва на кафедре. Поэтому Д. Н. Полубояринов попросил Рафаила Яковлевича продолжить работы по диоксиду циркония.

Аспирант И. М. Демонис под руководством Р. Я. Попильского выполнил очень важную и интересную работу по исследованию процесса дестабилизации твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  и  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в циркониевой керамике при длительных выдержках при высоких температурах. Оказалось, что при использовании стабилизатора в виде  $CaO$  происходит постепенный распад твердых растворов с выделением моноклинного диоксида циркония, что приводит к ухудшению ряда свойств керамики, в первую очередь, падению прочности изделий. При использовании стабилизатора в виде  $Y_2O_3$  даже в течение очень длительного времени выдержки при температуре от 1300 °С и выше

дестабилизации не происходит. Это была одна из первых работ, в которой установлена полная устойчивость твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . В настоящее время все страны, которые изготавливают керамику из стабилизированного диоксида циркония, используют в качестве стабилизатора только оксид иттрия. И в этом есть заслуга Рафаила Яковлевича Попильского и Иосифа Марковича Демониса.

В то время стабилизированный диоксид циркония рассматривали из-за особенностей механизма его проводимости перспективным материалом в качестве твердого электролита и датчика кислорода. Поэтому одно из свойств, которое подробно исследовали, была электропроводность. В связи с этим в работе И. М. Демониса была исследована не только устойчивость твердых растворов к дестабилизации, но и проводимость керамики на основе твердых растворов в системе  $ZrO_2 - CaO$  и  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . В этих исследованиях принимали участие Л. М. Демиденко и В. С. Бакунов. Продолжила эти исследования Л. Н. Попова под руководством Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. Была изучена электропроводность керамики в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ . В этих работах было показано, что электропроводность стабилизированной керамики оксидом скандия существенно выше, чем оксидом иттрия. Поэтому многие исследователи при разработке керамики из диоксида циркония для топливных систем использовали в качестве стабилизатора оксид скандия. По результатам этих исследований было опубликовано более десяти статей. И в настоящее время при создании топливных элементов нового поколения используют в качестве основного стабилизатора оксид скандия.

Необходимо отметить, что Рафаил Яковлевич в конце 60-х и начале 70-х годов руководил сразу несколькими очень важными работами по созданию новых керамических материалов.

Следует сказать, в первую очередь, о работе, выполняемой Леонидом Робертовичем Зайонцем, по созданию и исследованию технологии керамики на основе титаната-цирконата свинца (ЦТС), который относится к числу пьезокерамики, и в то время это были одни из первых работ по их разработке. Сложность технологии состояла в том, что оксид свинца испарялся при обжиге, что приводило к нарушению состава керамики и не удавалось получить требуемые значения диэлектрических свойств. Благодаря талантливому подходу к решению этой сложной проблемы со стороны Л. Р. Зайонца и Рафаила Яковлевича, поставленная задача была выполнена. В работе были использованы изостатическое прессование и взрывное прессование материалов системы ЦТС, но главное была разработана специальная конструкция контейнера для обжига изделий и особый дополнительный обжиг, обеспечивающие сохранение состава и получение необходимых свойств. До сих пор Леонид Робертович вспоминает с большим уважением и благодарностью те годы, когда он работал с Рафаилом Яковлевичем Попильским.

Одновременно возникла необходимость исследования технологии особочистого оксида алюминия, применяемого для специальных целей. Эту работу под руководством Рафаила Яковлевича проводила аспирантка Н. И. Устюжанина. Была получена плотная керамика, изучены ее свойства, в том числе ползучесть (при участии В. С. Бакунова). Было показано, что эта керамика перспективна для применения до температуры 1900 °С, в том числе как конструкционного материала.

Несколько работ было опубликовано Рафаилом Яковлевичем вместе с Ю. Е. Пивинским по технологии и свойствам кварцевой керамики. Ю. Е. Пивинский в это время работал в НПО «Технология» и занимался разработкой технологии конусов для ракет из кварцевого



стекла. Он является автором технологии ВКВС, которая широко применяется в некоторых видах технологических процессов керамики. В последующем сотрудничество Ю. Е. Пивинского с Рафаилом Яковлевичем продолжалось. В 1983 году они совместно опубликовали книгу «Прессование порошковых керамических материалов».

Следует отметить работу В. А. Смирнова под руководством Рафаила Яковлевича по разработке технологии и изучению свойств плотной керамики из оксида скандия. Это была первая работа в нашей стране по созданию такой керамики, которая была в числе одних из наиболее устойчивых материалов к радиационному излучению. Работа по совершенствованию технологии керамики из оксида скандия была продолжена А. Козловой под руководством Е. С. Лукина. Затем керамика была использована в качестве изоляторов для ТЭПов в СФТИ.

Необходимо упомянуть аспирантку Рафаила Яковлевича Тамару Федоровну Баранову, которая выполняла весьма трудную научную работу по получению керамики из высокочистых СаО и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и изучению их свойств. Эта работа показала, что при научном подходе можно получать плотную керамику из таких легкогидрируемых материалов, как СаО и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В конце 70-х, начале 80-х Рафаил Яковлевич вместе с В. С. Бакуновым, А. В. Беляковым и аспиранткой Н. Т. Джигайло занимались изучением технологии цирконатов, в основном, стронция – высокотемпературного материала для применения вместо диоксида циркония, так как при высоких температурах цирконат стронция является изолятором. Результаты этих исследований опубликованы в нескольких статьях, и получены авторские свидетельства.

Кроме работы с аспирантами и сотрудниками Рафаил Яковлевич принимал участие в написании учебников, монографий и методических пособий для студентов. В 1965 году им был написан раздел

«Высокоглиноземистые огнеупоры» в справочнике «Огнеупорное производство». Он был соавтором учебника «Химическая технология керамики и огнеупоров», изданного в 1972 году под редакцией П. П. Будникова и Д. Н. Полубояринова. В 1977 году издана монография «Керамика из высокоогнеупорных окислов» под редакцией Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. Эта монография была переведена на японский язык и издана в Японии.

Рафаил Яковлевич был очень эрудированным ученым во всех областях керамической технологии, поэтому к нему обращались за консультацией не только аспиранты, сотрудники и преподаватели кафедры и факультета, но и многие работники других организаций. И никогда ни кому он не отказывал. И казалось, что он считал своим долгом помочь кому-то в решении научных проблем. Например, он с удовольствием помогал Анатолию Сергеевичу Власову логично построить изложение его докторской диссертации.

Рафаилом Яковлевичем Попильским опубликовано более 110 статей, получено более 10 авторских свидетельств. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций. Рафаил Яковлевич был не только прекрасным ученым, но и великолепным преподавателем. Он прекрасно читал лекции по курсу «Оборудование химических заводов», руководил дипломными работами и проектами студентов, с удовольствием принимал участие в научных семинарах на кафедре и всегда его советы были верными с научной точки зрения.

Все, кто работал вместе с Рафаилом Яковлевичем, консультировался или даже просто знал его, с глубоким уважением вспоминают годы работы и общения с ним.

Профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров,  
доктор технических наук Е. С. Лукин

# КОПИИ НЕКОТОРЫХ ДОКУМЕНТОВ ИЗ ЛИЧНОГО ДЕЛА Р. Я. ПОПИЛЬСКОГО

**Московский орден Ленина химико-технологический институт им. Д. П. И**

ЛИЧНОЕ ДЕЛО № \_\_\_\_\_



## Личный листок по учету кадров

1. Фамилия Попильский, имя Рафаил, отчество Андреевич  
 2. Пол Мужик 3. Год и м-ц рождения 1912 4. Место рождения (по сущ. административн. делению) 2. Смоленск 5. Национальность Еврей  
 6. Соц. происхождение: а) бывш. сословие (звание) родителей Высшее образование - из рабочих б) основное занятие родителей до Октябрьской революции Слесарские, после Октябрьской революции Слесарские 7. Основная профессия (занятие) к моменту вступления в партию Машинер - слесарь Стаж 12 лет 8. Соц. положение Слесарий 9. Партийность Член ВКП(б) 10. Какой организацией принят в члены ВКП(б) \_\_\_\_\_  
 11. Партийный стаж \_\_\_\_\_ № партийного билета \_\_\_\_\_ или № к карт. \_\_\_\_\_  
 12. Стаж пребывания в ВЛКСМ с 1930 по 1933 13. Состоял ли ранее в других партиях (каких, где, с какого и по какое время) не состоял  
 14. Состоял ли ранее в ВКП(б), с какого и по какое время не состоял и причины исключения или выбытия \_\_\_\_\_  
 15. Участвовал ли в оппозициях (каких, когда, где) не участвовал  
 16. Членом какого профсоюза состоит и с какого года Рабочий профсоюз химиков с 1930  
 17. Образование Высшее техническое

Полное наименование учебного заведения (вуза, техникума, комвуза, школы и проч.) и его местонахождение	Название факультета или отделения	Дата (м-ц год)		Окончил или нет	Если не окончил, то с какого курса ушел	Какие (укажите) специальности получены в результате окончания учебного заведения
		вступления	окончения или 190.18			
<u>МХТИ им. Менделеева</u>	<u>Хим. ф-т</u>	<u>1936</u>	<u>1940</u>	<u>Да</u>	<u>-</u>	<u>Инженер-химик по специальности</u>

18. Ученая степень (звание) Кандидат тех. наук. Ср. науч. сотрудник 19. Имеет ли научные труды и изобретения Да (перечень научных трудов и изобретений с указанием, по каким вопросам и где опубликованы, необходимо дать в приложении). 20. Был ли за границей Да

Дата (м-ц год)		В какой стране (город, место)	Цель поездки (пребывания)
с какого времени	по какое время		
<u>1944</u>	<u>1945</u>	<u>Польша, Германия</u>	<u>В составе 7-го в. армии</u>

21. Выполняемая работа с начала трудовой деятельности (включая военную службу).

Дата (мес. год)		Должность или выполняемая работа	Подробное название учреждения, организации или предприятия	Местонахождение учреждения или предприятия (город, район, область, край, республика)
вступл.	ухода			
1930 декабрь	1936 январь	препаратор, затем лаборант, старш. лаборант, научн. сотрудник.	Институт Остеумаров	Ленинград (до 1934г. - Москва).
1942 август	1949 февр.	зам. начальника цеха	Моск. Фабричный завод Кар. Колесников Электротракторостроения	Москва.
1942 май	1945 октябрь	рядовой, затем курсант, офицер хим. службы	Советская Армия	—
1945 ноябрь		мл. науч. сотрудник, затем старш. научн. сотрудник	МХТИ им. Менделеева	Москва.

ЗАПОЛНЯЕТСЯ ЛИСТОК РАЗВЕРЖИТЬ

22. Работа по совместительству (в момент заполнения личного листа)

1978. январь	-	Консультант	Тирет "Мосгосмерид" Им. Фром. сродь. мер. рингов.	Москва.

58574

23. Участие в центральных, республиканских, краевых, областных, окружных, городских выборах органов

Местонахождение выборного органа	Название выборного органа	В качестве кого избран	Квадро созма	Дата (м-ц год)	
				избрания	выбытия

*не участвовал*

24. Знание иностранных языков и языков народностей СССР

	Название языков, которыми владеет (пишет, читает, говорит)	
	с л а б о	х о р о ш о
Иностранних	<i>Немецкии Англии ескии</i>	—
Народностей СССР	—	—

О т в е т ы д о л ж н ы б ы т ь ч е р н ы м и з о б р а з е н ы

25. Участвовал ли в революционном движении и подвергался ли репрессиям за революционную деятельность до Октябрьской революции и после, во время оккупации (за что, когда, каким)

*не участвовал*

26. Участвовал ли в партизанском движении и подпольной работе (как вступил, где, когда и выполняемая работа)

*не участвовал*

27. Служба в армиях

а) в старой армии с *не служил* последний высший чин \_\_\_\_\_

б) в Кр. гвардии с *не служил* и каких должностях \_\_\_\_\_

в) в РККА с *1942* по *1945* последняя высшая должность *пом. хит. службы  
наф. мартов. части*

28. Участвовал ли в боях во время гражданской или Отечественной войны (где, когда, в качестве кого) *в очет. войне, в должности офицера хит. службы  
(в.ч. вперво. части)*

29. Был ли в плену (где, когда, при каких обстоятельствах попал, как и когда освобожден из плена) *не был*

30. Служил ли в войсках или учреждениях белых правительств \_\_\_\_\_ (если служил, то указать с какого по какое время, где, в каких должностях) *нет*

31. Находился ли на территории, временно оккупированной немцами в период Отечественной войны (где, когда и работа в это время) *нет*

32. Отношение к военной службе в настоящее время

1. Снят с военного учета, отметка о приписке к части, 2) допризывник, 3) военнообязанный — рядового, младшего, среднего, старшего и высшего офицерского состава (подчеркнуть).  
 Должность, по которой состоит на учете капитан 2-го батальона Хиби (полк). Категория должности старший лейтенант.  
 Военное звание старший лейтенант. № военно-учетной специальности 171.  
 Состоит ли на учете как красногвардеец или как красный партизан нет. № билета нет.

33. Состояние здоровья (имеет ли ранения, контузии, какие и когда получил) \_\_\_\_\_

не имею.

34. Отметка о наградах и поощрениях после Октябрьской революции

Дата (м-ц, год)	Кем награжден	За что награжден	Чем награжден
1944 г. август	Всем. советом 2-го батальона	За боевые заслуги	Медаль "За боевые заслуги"

35. Привлекался ли к судебной ответственности, подвергался ли адм. или дисциплинарным взысканиям (кем, когда, за что и каким) \_\_\_\_\_ нет

36. Подвергался ли партизаныским за время пребывания в ВКП(б) нет (обсуждено)

Дата (м-ц, год)	Кем положено партизаныские	За что (сущность дела)	Кем и когда положено партизаныские	Когда и кем партизаныские сняты

37. Результаты прохождения картчистки и партприверки \_\_\_\_\_ не проходил

38. Семейное положение в момент заполнения личного листка \_\_\_\_\_ женат, 2 детей  
2004 1948 г. рождения

39. Домашний адрес \_\_\_\_\_ Москва Б. Арзамасовский 30 кв. 8.

Дата заполнения \_\_\_\_\_ 23/11/52 г. Личная подпись \_\_\_\_\_ А.А.И.

Подпись тов. \_\_\_\_\_ А.А.И. \_\_\_\_\_ А.А.И. заверяю:

Дата \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_) \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_) \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_)

5

### ДОПОЛНЕНИЕ

к личному листу по учету кадров

Фамилия Лопинский Имя Радуан Отчество Яковлевич

1. Данные о работе после заполнения личного листа

Должность с указанием наименования высшего учебного заведения	Число, месяц, год поступления в должность	Число, месяц, год ухода с должности
Мл. инж. ЛХМ	6.3.46	15.12.47
Ст. инж. ЛХМ	15.12.47	20.11.53
Инженер ЛХМ	20.11.53	1.12.56
Инженер ЛХМ	1.12.56	29.VIII.59
Инженер 0,5 ст. ЛХМ	1.12.61	1.12.64
Инженер 1 ст. ЛХМ	1.12.64	
	30.1.69	

## АВТОБИОГРАФИЯ

Топильского Рафаила Яковлевича

Родился в г. Смоленске <sup>30 августа 1961 г.</sup> 19 октября 1912 г.

Родители: отец слушатель, по образованию юрист; мать - слушатель, врач.

В конце 1918 г. семья переехала в Москву.

В 1928 г. окончил школу-девятилетку с хим. уклоном. В 1930 г. поступил на работу во Всес. науч.-иссл. Ц-р Стройматериалов (ВНИИ), на должность преподавателя. В дальнейшем, при разделении ВНИИ'а на несколько институтов, работал в Институте Оптевоприборов.

В ВНИИ'е и в Институте Оптевоприборов занимал последовательно должности преподавателя, лаборанта, ст. лаборанта, научного сотрудника.

В 1934 г. переехал в Ленинград, куда был переведен в Институт Оптевоприборов.

Одновременно с работой в Институте приступил к заочной учебе. В 1936 г. ушел из Ин-та оптевоприборов, переехал в Москву и перевелся на очное обучение в МХИИ им. Менделеева.

В 1940 г. окончил с отличием факультет МХИИ, получив диплом с отличием.

В 1940 г. поступил на работу на Московский Стальной завод Мининерства Электротехнического (ныне - оптич. з-д НИИЭС),



где занимал должности нач. смены и зам. нач. цеха.

В 1942 г. был мобилизован в Сов. Армию, где прослужил до октября 1945 г., сначала в ~~качестве~~ <sup>качестве</sup> рядового, а затем по окончании краткосрочным офицерским курсов - в звании техника-лейтенанта и сержант-техника-лейтенанта, занимая должности зам. командира роты хим. защиты стрелковой дивизии и нач. хим. службы Орельского моторизованного полково-моторного батальона. Принимал участие в Великой Отечественной войне в течение 2 1/2 лет.

После демобилизации поступил на работу в МХПИ им. Менделеева на должность мл. научного сотрудника кафедры керамики и огнеупоров. В 1947 г., работая мл. научным сотрудником, защитил диссертацию на соискание степени канд. техн. наук, после чего был вскоре переведен на должность сержант-научного сотрудника.

В 1953 г. переведен на должность ассистента кафедры, а в 1956 - на должность доцента.

В 1959 г. переведен на работу в НИИЭС (Научно-Исследовательский Институт Электроэнергетического спектра) где занимал должности сначала ср. научного сотрудника лабораторией огнеупоров, и затем и.о. нач. лаборатории вакуумной керамики. Одновременно с работой в

НИИАС, продолжая принимать участие в педагогической работе кафедры геологии керамики и опусов МХТИ, на условиях почасовой оплаты.

В настоящее время увольняюсь со штатной должности в НИИАС по собственному желанию с целью перехода на штатную должность доцента МХТИ.

Моя семья состоит из жены и дочери (Кроме того со мной проживают родители-пенсияры). Жена - инженер, работает лаборантом радио-разведочной организации. Дочь учится в школе.

Зед VIII ст.

Гван

Родился в 1912 г. в гор. Смоленске в семье служащих: отца юриста и матери-врача. В 1918 г. семья переехала в Москву. В 1928 г. окончил школу-девятикласску с химическим уклоном и получил квалификацию лаборанта-аналитика.

С февраля 1930 г. работал в Всесоюзном Научно-Исследовательском Ц-ге Спайттерриалов и в 1932 г. в выд. Института из Ц-ге Оттеуаров. Работая в Институте занимал последовательно должности препаратора, лаборанта, старшего лаборанта и с 1933 г. - научного сотрудника. В 1934 г. переехал вместе с Ц-гом в Ленинград.

Одновременно с работой в Ц-ге приступил к заочной учебе. В 1936 г. ушел из Ц-га Оттеуаров в связи с переходом на очную учебу в МХТИ им. Менделеева. В 1940 г. окончил химический факультет Института и получил диплом с отличием.

По окончании Ц-га был направлен работать на Сусловский завод НКЭП, где занимал должность з.и.н. начальника смены изобретательного цеха. В 1942 г. был мобилизован в Армию, где прослужил до октября 1945 г. первое время в качестве рядового, а затем в офицерском звании. Принимал участие в Великой Отечественной Войне.

После демобилизации с 1-го ноября 1945 г. получил

на работу в ОИИР МУПМ им. Менделеева на  
должность младшего научного сотрудника. В июне  
1947 г. защитил диссертацию на соискание ученой  
степени кандидата технических наук. С 1-го октяб-  
ря 1947 г. защитав должность старшего научного  
сотрудника Института.

3/1 1949 г.

Яков

6

Авробисградия, Потийского РЯ.

Родился в 1912 г. в семье ~~по~~ служащих -  
- отца - юриста и матери - врача. Место рождения -  
- Смоленск. В 1918 г. семья переехала в Москву.  
В 1928 г. окончил школу - девятилетку с хим. уклоном.  
В 1930 г. поступил на работу в Гос. и-т. Вроцк. Маргина-  
лов (позднее разделившийся, с выделением И-та Огурко-  
ров и Института) на должность ассистента преподавателя. Позднее  
занялся <sup>рем.</sup> ассистентом - лаборанта, и т. лаборанта, научным  
сотрудником. В 1934 г. переехал с И-том в Ленинград.  
Временно с работой ассистента и зоологической кафедре.  
В 1936 г. ушел из И-та Огурцов в связи с переходом  
на другую кафедру в МХТИ им. Менделеева. В 1940 г.  
окончил аспирантуру МХТИ и получил диплом  
с отличием. Был направлен на работу на Московский  
государственный завод марганца электропромышленности  
где работал до 1942 г. (ассистент - нач. смены, зам. нач. смены)  
С 1942 по 1945 - служба в войсках армии - служба в  
защитных радиолокационных в артиллерийском полку.  
С 1945 г. (после демобилизации) работаю в И-те им. Менд-  
леева. После защиты диссертации в 1947 г. назначен  
на должность старшего научного сотрудника.  
Сводил с собой семью и близкий родственники:  
Отец - редактор кинофильма в Красноярске (с. Диний Мог.  
Красноярского края)  
Мать - редактор вральн. журнала во ВПИЗК (г. Москва).  
Жена - инженер, в настоящее время временно не работает.  
Брат - инженер-исследователь на хим. заводе (г. Хроминка,  
Истринский район).

22/10 00

Анто.

P.S.

Родственников находящиеся за границей  
или какой либо другой связи с заграницей не имеют.

Родственников арестованных в настоящее время - нет.

В 1937г. отец был осужден по ст. 58-10; освобожден  
по отбытии срока в 1947г.

Готин

# ДИПЛОМ

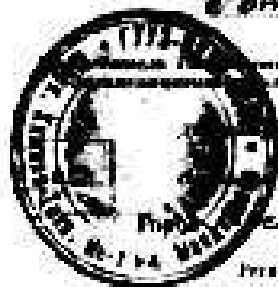
С ОТЛИЧИЕМ

№ 206284

Предъявитель сего тов. *Попильский*  
*Саргань Яковлевич*  
в 1935 г. поступил и в 1940 г. окончил  
полный курс *Московского химико-*  
*технологического Института*  
*имени Д. И. Менделеева*  
по специальности *технологии*  
*силикатов*

и решением

Государственной Экзаменационной Комиссии  
от 22 июня 1940 г. удостоен  
квалификации *инженера-технолога*  
*с отличием.*



*Инженер*  
*Яковлевич*  
*Саргань*  
*№ 206284*  
Регистрационный № *637*

Москва 1961 г. Исполн. м.п. 3 дня. Подпись  
Московский Государственный Технический Университет  
подтверждает достоверность сведений. Ш. С. Сидорова  
Взыскание госуд. пошлины 2 руб. Кастро

Номер докум. *12312*

Министерство Высшего Образования  
СССР  
Высшая Аттестационная  
Комиссия

ДИПЛОМ  
КАНДИДАТА НАУК

МАН № 01034

Москва 1969 г.

Решением  
Высшей Аттестационной Комиссии  
от 11.05.1969 (протокол № 16)

гражданину  
*Монисскому Захару Асхвильевичу*  
ПРИСУЖДЕНА УЧЕНАЯ СТЕПЕНЬ КАНДИДАТА  
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



*Троп. Удмурт*  
Секретарь  
С. С. Третьяков

Москва 1969 г. Подл. № 749. Парма  
Московская Государственная нотариальная палата  
Секретариат Государственной нотариальной палаты  
Высшего государственного суда РСФСР № 472315

Нотариус  
*С. С. Третьяков*

Министерство Высшего Образования  
СССР  
Высшая Аттестационная  
Комиссия

АТТЕСТАЦИЯ  
ДОЦЕНТА

МАН № 010250

Москва 1969 г.

Решением  
Высшей Аттестационной Комиссии  
от 11.05.1969 (протокол № 16)

*Монисскому Захару Асхвильевичу*  
УТВЕРЖДЕН В УЧЕНОМ ЗВАНИИ ДОЦЕНТА  
ПО КАФЕДРЕ



*М. С. Сидорин*  
Секретарь  
С. С. Третьяков

Москва 1969 г. Подл. № 749. Парма  
Московская Государственная нотариальная палата  
Секретариат Государственной нотариальной палаты  
Высшего государственного суда РСФСР № 472317

Нотариус  
*С. С. Третьяков*



4870 22/57  
31  
31

**ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ КОМИССИЯ**

ПРИ МИНИСТЕРСТВЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР  
Москва, ул. Жданова, д. 11

**ВЫПИСКА**

из протокола № 41/П от 28 сентября 1957 г.  
(Полный текст протокола находится в делах Высшей аттестационной комиссии)

Ссылки:

§ 66. Об утверждении ПОПЫЛЬСКОГО Рафаила Яковлевича в ученом звании доцента.  
Московский ордена Ленина химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева/.

Постановили:

Утвердить ПОПЫЛЬСКОГО Рафаила Яковлевича в ученом звании доцента по кафедре "технология керамики и огнеупоров".

Председатель Высшей аттестационной комиссии - В.Клигун  
Ученый секретарь - И.Горинков



Ученый секретарь  
Высшей аттестационной комиссии

*A. Sergeev*  
А.Сергеев

19. 8. 57

001-2000

**ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ КОМИССИЯ**

ПРИ МИНИСТЕРСТВЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР  
Москва, Рождественка, д. 11.

**ВЫПИСКА**

из протокола № 5 от 12 марта 1957 г.

(Полный текст протокола находится в делах Высшей аттестационной комиссии)

Слушали:

§ 140. Об утверждении ПОПЫЛЬСКОГО Рафаила Яковлевича в ученом звании старшего научного сотрудника.  
Московский ордена Ленина химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева/.

Постановили:

Утвердить ПОПЫЛЬСКОГО Рафаила Яковлевича в ученом звании старшего научного сотрудника по специальности "технология керамики и огнеупоров".

Председатель Высшей аттестационной комиссии

С.Кафтанов

Ученый секретарь

В.Земсков

Варнон.о. Ученый секретарь  
Высшей аттестационной комиссии

*V. Zemskov*  
В.Земсков



8. 15. 57

001-1257

КОЛОД  
10

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО  
И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
С С С Р  
ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ КОМИССИЯ

ДИПЛОМ  
ДОКТОРА НАУК

ИТН № 002597

Москва 27 июля 1967 года

РЕШЕНИЕМ  
ВЫСШЕЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ  
от 17 июня 1967 г. /протокол № 38/

ПОПЕЛЬСКОМУ РАФАЭЛУ ЯКОВЛЕВИЧУ  
ПРАСУЖДЕНА УЧЕНАЯ СТЕПЕНЬ ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ  
НАУК

Председатель Высшей  
Аттестационной  
Комиссии

/подпись/

Инициалы, фамилия,  
подпись

Ученый Секретарь Высшей  
Аттестационной Комиссии

/подпись/

М.П.

*до свидания 7 июля 1967 г.*

Москва Московской Государственной  
Академии Наук, свидетельствую верность этой  
подписи с подлинником.



Сличены копии с подлинником, в последнем  
написано: приписок, зачеркнуты слов и другие  
показатели не оказаны.  
Сделано распоряжение  
№ 1-13627  
Нотариус

*М.М.М.М.М.*



Министерство высшего  
и среднего специального образования  
СССР  
ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ  
КОМИССИЯ

19

АПШЕСПАП  
ПРОФЕССОРА

МИП № 01234

Решением  
Высшей Аттестационной Комиссии

от 10.08.1986 г. (протокол № 10)

*Николай Радий Николаевич*

УТВЕРЖДЕН В УЧЕНОМ ЗВАНИИ ПРОФЕССОРА  
ПО КАФЕДРЕ

"Специальная физика"



Исполнительный Секретарь  
Высшей Аттестационной Комиссии

*М. М. Мухоморов*  
*В. В. Виноградов*

Москва 1986 г. 10 авг. мес. 1986 г. 10 авг. мес.  
Министерство Государственного Научно-исследовательского центра  
академического характера высшей школы  
Высшая госуд. комиссия по аттестации научных кадров  
и др.  
Л. В. Метарик

*10.08.1986*

864

Х А Р А К Т Е Р И С Т И К А

кандидата технических наук, старшего научного сотрудника ПОПИЛЬСКОГО Р.Я.

Тов. ПОПИЛЬСКИЙ работает на кафедре керамики и огнеупоров с 1945 г. Является высоко-квалифицированным специалистом в области керамики и огнеупорных материалов и успешно ведет серьезную научно-исследовательскую работу главным образом в области технологии новых высококачественных огнеупорных изделий.

Общий стаж научно-исследовательской работы по специальности тов.ПОПИЛЬСКОГО с 1930 г.

За указанный период времени им опубликовано в печати 11 научных работ.

Одновременно с научно-исследовательской работой тов. ПОПИЛЬСКИЙ с 1946 г. принимает участие и в педагогической работе кафедры.

Тов. ПОПИЛЬСКИЙ хорошо подготовлен в идейно-политическом отношении. Он ведет большую и активную общественную работу в институте, в качестве преподавателя цехкома силикатного факультета и агитатора в студенческих группах.



Институт керамики и огнеупоров  
Д.И.  
Преподаватель цехкома факультета  
Организатор факультета

*Штауберг В.*  
*Вильямс*  
*Синица*

20/12/48

ОМ

5/25

**Х А Р А К Т Е Р И С Т И К А**

**ПОПИЛЬСКИЙ** Рафаил Яковлевич, 1912 года рождения, б/в.  
Работает в Московском ордена Ленина химико-технологическом институте имени Д.И.Менделеева с 1945 года в Отделе Научно-Исследовательских работ в должности старшего научного сотрудника.

Тов.Попильский Р.Я. является квалифицированным научным работником, принимающим активное участие в научной жизни, а также педагогической работе факультета технологии синтетических веществ. Попильский - автор 15-ти опубликованных научных работ.

С 1946 по 1949 г. тов.Попильский был председателем профбюро факультета, с 1949 г. по настоящее время - член местного комитета и председателем производственно-массовой комиссии местного комитета. Одновременно с 1946 г. т.Попильский работает агитатором в студ.группах.

Общественную работу - профсоюзную и агитационную выполняет добросовестно и с инициативой.

Тов.Попильский систематически повышает свой идейно-политический уровень, успешно занимается в политике института.

Директор Института *Давыдов* (Проф.Каворонков Н.М.)

Секретарь Профбюро *Иванов* (Тужилкин Н.М.)

Председатель местного *В.И.* (Доц.Степанов В.И.)

18/vii 51



*СН*

Копия

Серия № 07005

**ПОПИЛЬСКИЙ Рафаил Яковлевич**

подпись

Военный билет выдан 12 октября 1948г.

Киевским РВМ г.Москвы.

Офицер I части  
Киевского РВМ  
капитан

- подпись  
Заславский.

С какого времени (м-п, год)	По какое время (м-п, год)	Должность	Войсковая часть, соединение армии, фронт, округ
5.1942г.	6.1942	Красноармеец	357 Эшасной Стрелковый полк.
6.1942г.	10.1942г.	Курсант	Курсы начальников главных химлабораторий при Вольском училище Химзащиты.
10.1942г.	2.1943г.	Зам.ком.роты по отроевой части	427 Отдельная рота химзащиты 342 стрелковой дивизии.
2.1943г.	10.1945	Нач.химической службы батальона	48 Отдельный моторизованный поротно-местовой батальон.

Офицер I части  
Киевского РВМ г.Москвы  
капитан

подпись-

Заславский

Печать.



Исполнитель  
Инспектор отдела кадров

*1003*

Т.ЛОСЕВА

Вх. № 2454 20.8.59

СССР

Государственный научно-исследовательский институт  
электротехнического стекла и технологического оборудования  
(НИИЭС)

г. Москва, Ж-52, Смирновская, 25.

Телефоны: Ж 4-04-04, Ж 4-35-60

№ 126

19 августа 1959 г.

ДИРЕКТОРУ МХТИ им. МЕНДЕЛЕЕВА  
чл.кор.АН СССР проф. ЖАВОРОНКОВУ Н.М.

НИИ Электротехнического стекла Госкомитета по радио-  
электронике просит Вас направить к нам на работу в по-  
рядке перевода канд.технич.наук, доцента ПОПИЛЬСКОГО Р.Я.

ДИРЕКТОР НИИЭС:-

/В.Л.ПАРВОВ/

В дополнение

Вх. № 727  
20/8/59

Во избежание  
дублирования и т.д. полностью  
и упрощения и упрощения  
в. Попильского Р.Я. считать  
переводящимся из зоны  
и в связи с этим  
с 29. VIII-59 переводить  
на работу его на работу  
в ин-т Электротехнического стекла  
и оборудования  
вместе с ним: Попильский Р.Я.

Утверждено на заседании конкурсной комиссии



1972 года

Председатель конкурсной комиссии

**ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА**

заседания кафедры химической технологии керамики и огнеупоров  
от 11 апреля 1972 года.

Присутствовали: проф. Д.Н.Полубояринов, Р.Я.Попильский, доц. В.Л. Балкевич, И.Я.Гузман, Е.С.Лукин, А.А.Майер, А.С.Власов, П.В.Ковтуненко, асс. Б.С.Скидан, В.А.Балашов, Э.К.Захаров.

Слушали: Отчет проф. Р.Я.Попильского о его работе за период январь 1968 г. — апрель 1972 г. в связи с поданным заявлением о переизбрании на должность профессора кафедры на новый срок.

Постановили: Деятельность проф. Р.Я.Попильского как профессора кафедры характеризуется следующими данными:

1. Р.Я.Попильский выполняет все виды учебной нагрузки по кафедре в полном объеме и на высоком научно-педагогическом уровне. Объем лекционных курсов для студентов дневного отделения и вечернего составляет в общей сложности 88 часов в год, в том числе: "Оборудование керамических заводов". (2 полных курса по 36 часов) и раздел курса "Химическая технология керамики и огнеупоров" (2x8 = 16 часов). При чтении курсов лекций Р.Я.Попильский систематически модернизирует их содержание, проявляет педагогическое мастерство, широко пользуется демонстрацией микрофильмов (ЛЭТИ). Разделы курсов лекций Р.Я.Попильского посещали, помимо студентов, преподаватели, аспиранты и сотрудники кафедры. Кроме того, Р.Я.Попильский ежегодно руководит 8-10 дипломными проектами и работами, лабораторными занятиями, курсовым проектированием и производственной практикой.

2. Р.Я.Попильский ежегодно руководит 3-4 аспирантами. Из 4-х аспирантов, окончивших в указанный период под его руководством очную аспирантуру, трое представили законченные диссертационные работы в нормаль-



33

ные сроки. В одном случае диссертационная работа осталась незавер-  
шенной по вине аспирантки. Кроме того, под руководством Р.Я.Попильско-  
го выполнена и успешно защищена одна кандидатская диссертационная ра-  
бота вне аспирантуры МХТИ.

3. Р.Я.Попильский проводил работу по оказанию помощи в учебно-  
методической работе другим ВУЗам. По приглашению Ивановского химико-  
технологического института он прочел цикл лекций по теории спекания и  
обжига керамики для студентов и преподавателей керамической специаль-  
ности. Участвовал в работе комиссии, направленной МВ и СГО СССР для  
оказания помощи в работе Белгородского технологического института.

4. Р.Я.Попильский является одним из авторов выпущенного нового  
учебника "Химическая технология керамики и огнеупоров" под редакцией  
П.П.Будникова и Д.Н.Полубояринова, где им написана вторая часть кни-  
ги - "Основные процессы и методы керамической технологии" (7,5 печ.л.)  
Он является соавтором и титульным редактором нового "Практикума по  
технологии керамики и огнеупоров", где им написаны 4 главы (6,5 печ.л.)  
Практикум утвержден в качестве учебного пособия для ВУЗов и находит-  
ся в стадии издания.

5. Р.Я.Попильский в течении всего отчетного периода вел значите-  
льную научную работу. За это время опубликована его монография "Преес-  
сование керамических порошков" в соавторстве с Ф.В.Кондрашевым" и  
25 статей с разными соавторами, из которых 8 статей - в трудах МХТИ,  
5 - в сборниках трудов различных конференций и совещаний, II - в раз-  
личных <sup>отечественных</sup> журналах, I - в зарубежном издании "journal of  
*Solid State Chemistry*". Большая часть научных публика-  
ций Р.Я.Попильского посвящена получению и исследованию высокотемпера-  
турных керамических материалов из чистых окислов, а также керамически  
твердых электролитов.

Р.Я.Попильский принимал активное участие в общественной жизни  
института, успешно выполнял в течении 3-х лет обязанности председа-  
тели производственной комиссии местного комитета. В настоящее время  
является уполномоченным общества "Знание" по факультету, а также чле-

24

ном редколлегии журнала "Огнеупоры". Систематически повышает свой идейно-политический уровень, участвует в работе семинара "Проблемы международного коммунистического и рабочего движения".

7. Р.Я.Попильский прочел за указанный период свыше 10 лекций для инженерно-технического персонала заводов и других организаций по основным вопросам теории и технологии керамических производств. Систематически дает многочисленные консультации представителям различных организаций и предприятий. Он также постоянно делится своими знаниями и опытом с сотрудниками кафедры. Является лицом ответственным за подготовку и редактирование статей по керамике, выпускаемых в трудах МХТИ.

На основании изложенного кафедра рекомендует переизбрать Р.Я.Попильского на должность профессора кафедры на новый пятилетний срок.

Зав.кафедрой химической  
технологии керамики и  
огнеупоров, профессор

*А.А.Полубояринов*  
*С.С.Прилепская*

/Д.Н.ПОЛУБОЯРИНОВ/

Секретарь кафедры

/Н.С.ПРИЛЕПСКАЯ/

*Т. П. Попов*  
*Заместитель министра*  
*Министерства высшего и среднего специального образования СССР*

Издано *15/21. 97ак*  
*721* 87

**П Р И К А З**

**М И Н И С Т Е Р С Т В У В Ы Ш Е Г О И С Р Е Д Н Е Г О С П Е Ц И А Л Ь Н О Г О  
О Б Р А З О В А Н И Я С С С Р**

№ *348/04*

*13. ноября 1972 г.*

**Об объявлении благодарности тов. ПОПИЛЬ -  
СКОМУ Р.Я.**

За многолетнюю плодотворную научно-педагогическую деятельность и общественную работу и в связи с 60-летием со дня рождения доктору технических наук, профессору кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева тов. ПОПИЛЬСКОМУ Рафаилу Яковлевичу

**ОБЪЯВИТЬ БЛАГОДАРНОСТЬ.**

ЗАМЕСТИТЕЛЬ МИНИСТРА *Н.С. Егоров* **Н.С. ЕГОРОВ**

Вход. № 748/4  
94  
VI 19 77

**П Р И К А З**  
**МИНИСТЕРСТВА ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО**  
**ОБРАЗОВАНИЯ СССР**

№ 51/У

7. февраля 1978 г.

Москва

Об объявлении благодарности г. ПОПИЛЬСКОМУ Р.Я.

РК  
В. Сидорова

За многолетнюю плодотворную научно-педагогическую деятельность по подготовке высококвалифицированных специалистов профессору Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, доктору технических наук ПОПИЛЬСКОМУ Рафаилу Яковлевичу ОБЪЯВИТЬ БЛАГОДАРНОСТЬ.

Заместитель Министра

*А. Шапошникова*  
А. ШАПОШНИКОВА

## ХРОНОЛОГИЧЕСКИЙ ПЕРЕЧЕНЬ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Монографии, учебники и учебные пособия

1. **Попильский Р. Я.**, Каллига Г. П. Схема типового расчета туннельной печи (пособие для дипломного проектирования). – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1959. – 24 с.
2. **Попильский Р. Я.**, Полубояринов Д. Н., Балкевич В. Л. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы. – М.: Госстройиздат, 1960. – 232 с.
3. **Попильский Р. Я.**, Каллига Г. П. Методическое пособие к выполнению проекта по курсу «Оборудование заводов керамической и огнеупорной промышленности». – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964. – 16 с.
4. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Программа и методические указания по курсу «Механическое оборудование заводов керамической и огнеупорной промышленности» (для заочников). – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. – 40 с.
5. **Попильский Р. Я.** Раздел Высокоглиноземистые огнеупоры. В кн. Огнеупорное производство. Справочник, под ред. Д. И. Гавриша, т. 1. – М.: Металлургия, 1965. – 578 с.
6. **Попильский Р. Я.**, Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. – М.: Металлургиздат, 1968. – 272 с.
7. **Попильский Р. Я.**, Каллига Г. П. Оборудование заводов керамической и огнеупорной промышленности 1968. – 22 с.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров: учебник / Под ред. П. П. Будникова; Д. Н. Полубояринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.

9. Гузман И.Я., Лукин Е. С., **Попильский Р. Я.** Теплотехнический раздел дипломного проекта. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. – 78 с.

10. Керамика из высокоогнеупорных окислов / **Р. Я. Попильский** и др. под ред. Д. Н. Полубояринова, **Р. Я. Попильского** – М.: Metallurgizdat, 1977. – 304 с.

11. **Попильский Р. Я.**, Пивинский Ю. Е. Прессование порошковых керамических масс. – М.: Metallurgiya, 1983. – 176 с.

**Статьи, доклады, тезисы докладов, опубликованные в научных журналах, трудах конференций**

1932

1. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Зайонц Р. М. Сухое прессование шамотного кирпича // Строительные материалы. – 1932. – №3. – С.

1933

2. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Чинилкина Т. И. Сухое прессование шамотного кирпича из боровичских глин // Огнеупоры. – 1933. – № 6 – 7. – С.

1934

3. Попильский Р. Я. Метод измерения температур при деформации под нагрузкой огнеупоров // Информационный бюллетень ВИОКа. – 1934. – №1. – С.

4. Исследование импортных огнеупоров // Информационный бюллетень ВИОКа. – 1934. – №2. – С.

1935

5. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Днестровский М. А. Метод измерения температур для определения деформации под нагрузкой огнеупоров // Тр. ВИОКа. – 1935. – Вып. II. – С.

1936

6. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Дополнительная усадка шамотных изделий завода №9 // Тр. ВИОКа. – 1936. – Вып. II. – С.

7. **Попильский Р. Я.**, Абрамова В. Н. Березовское месторождение огнеупорных глин // Огнеупоры. – 1938. – №1 . – С.

1938

8. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Керамические свойства тонкодисперсного (мокротолотого) андалузита // Огнеупоры. – 1946. – №9 – 10. – С. 35.

1947

9. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** К технологии производства высокоглиноземистых огнеупоров с использованием технической окиси алюминия // Огнеупоры. – 1947. – №6. – С.

10.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** К технологии производства высокоглиноземистых огнеупоров с применением технической окиси алюминия // Огнеупоры. – 1947. – №12. – С.

1948

11.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** О процессе спекания и некоторых свойствах муллита, синтезированного из огнеупорной глины и глинозема // Докл. АН СССР. – 1948. – Т. XII. – №6. – С.

12.**Попильский Р. Я.**, Смоля А. В. О послойной плотности огнеупорных масс при прессовании // Огнеупоры. – 1948. – №11. – С. 507 – 517.

1949

13.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Производство огнеупоров на основе синтеза муллита // Огнеупоры. – 1949. – №2. – С. 58

1950

14.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Современные методы производства огнеупоров и кристаллокерамика И. И. Китайгородского // Огнеупоры. – 1950. – №6. – С.

1951

15.**Попильский Р. Я.** Огнеупоры в стекольной промышленности (рецензия) // Огнеупоры. – 1951.– №1. – С. 261

16.**Попильский Р. Я.**, Немец И. И. К вопросу применения парафиновых связок при прессовании изделий из глинозема // Огнеупоры. – 1951. – №7. – С. 323 – 332.

17.**Попильский Р. Я.** О разделе «Огнеупоры» в учебнике керамической технологии под редакцией П. П. Будникова // Огнеупоры. – 1951. – №11. – С.

1952

18.**Попильский Р. Я.** О некоторых особенностях спекания высокоглиноземистых огнеупоров с муллитокорундовым наполнителем (шамотом) // Огнеупоры. – 1952. – №4. – С. 158 – 168.

1953

19.**Попильский Р. Я.** К вопросу о рациональной технологии высокоглиноземистых огнеупоров на основе технической окиси алюминия // Огнеупоры. – 1953. - №4. - С.

20.**Попильский Р. Я.**, Фарберг З. М. О факторах, влияющих на равномерность уплотнения массы при прессовании фасонных керамических изделий // Огнеупоры. – 1953. – №7. – С. 302 – 313.

1954

21.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Маликова Т. В. Об условиях тонкого измельчения глинозема в шаровых мельницах // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1954. – Вып. XVIII. – С. 155.

22.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Майер А. А. Об изготовлении чисто корундовых изделий, отливкой из водных суспензий



глинозема // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1954. – Вып. XIX. – С. 138 – 139.

23. Производство корундовых огнеупоров на Щербинском заводе / Р. Я. Попильский [и др.] // Огнеупоры. – 1954. – №4. – С.

1955

24. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Стерлядкина З. К. Объемно-структурные изменения, связанные с фазовыми превращениями при обжиге муллито-корундовых огнеупоров // Огнеупоры. – 1955. – №7. – С. 315 – 324.

1956

25. **Попильский Р. Я.** К вопросу об оптимальном содержании и рациональном способе подготовки глиняного компонента, вводимого в многошамотные массы // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1956. – С.

26. Опытное производство термостойких муллито-корундовых огнеупоров на Подольском заводе огнеупоров / Л. В. Виноградова, Д. С. Рутман, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Огнеупоры. – 1956. – №4. – С.

1957

27. **Попильский Р. Я.**, Немцова И. Ф. О содержании и рациональном способе подготовки глиняного компонента, вводимого в многошамотные массы // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1956. – Вып. XXI. – С.

28. Соловьева О. В., Смирнова И. В. под ред. **Р. Я. Попильского** Использование в кирпичном производстве глин с включениями карбонатных пород // Промстройиздат. – 1957. – С.

29. **Попильский Р. Я.** Об эффективности процессов прессования порошкообразных керамических масс // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1957. – С.

- 30.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Рутман Д. С. Технология производства высокоглиноземистых огнеупоров и основные направления ее совершенствования // Тр. НТО черной металлургии. – 1957. – Т. XII. – С. 254.
- 31.Панкратов Ю. Ф., Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.** Исследование способов повышения плотности прессованных многошамотных огнеупоров // Огнеупоры. – 1957. – №3. – С. 108? - 120  
1958
- 32.**Попильский Р. Я.**, Давидян И. Г. Об анизотропии структуры прессованных огнеупорных изделий // Огнеупоры. – 1958. – №8. – С. 372 – 376.
- 33.**Попильский Р. Я.**, Серова А. Г. О некоторых процессах разрушения высокоогнеупорных материалов при воздействии высоких температур и переменной газовой среды // Огнеупоры. – 1958. – №9. – С. 421  
1959
- 34.**Попильский Р. Я.**, Серова А. Г. О действии некоторых добавок при получении кристобалита из кварцевого песка // Научные доклады Высшей школы «Химия и химическая технология». – 1959. – №2. – С.
- 35.Попильский Р. Я., Серова А. Г. Получение кристобалита для технических целей из кварцевого песка // Огнеупоры. – 1959. - №10. – С.
- 36.**Попильский Р. Я.**, Серова А. Г. Об условиях получения кристобалита из кварцевого песка // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1959. – Вып. XXVII. – С. 462.
- 37.**Попильский Р. Я.** О применении метода шликерного литья для изготовления огнеупоров из многошамотных масс // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1959. – С.

38. **Попильский Р. Я.**, Серова А. Г. О некоторых свойствах гипсо-кремнеземистых формовочных материалов для точного литья цветных металлов // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1959. – Вып. XXVII. – С.

1960

39. **Попильский Р. Я.**, Галкина И. П. Опыты литья многошамотных изделий из шликера // Огнеупоры. – 1960. - №3. – С. 137

40. **Попильский Р. Я.**, Кондрашов Ф. В. Методика измерения упругого расширения керамического сырца и давления запрессованного в нем воздуха // Стекло и керамика. – 1960. – №3. – С. 29 – 33.

41. **Попильский Р. Я.**, Ремпель А. М. К вопросу о рациональной классификации глинистого сырья для керамической промышленности // Тр. «НИИСтройкерамика». – 1960. – Вып. 15. – С.

42. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Цзян Дун-Хуа Исследование некоторых вопросов, связанных с технологией получения спекшейся периклазовой керамики // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1960. – С.

43. **Попильский Р. Я.**, Балкевич В. Л. Высокоглиноземистые керамические материалы и их применение в народном хозяйстве // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1960. – №2. – Т. 5. – С. 140 – 148.

44. **Попильский Р. Я.**, Кондрашев Ф. В. О некоторых факторах, определяющих упругое расширение и расслаивание при прессовании керамических порошков // Тр. «НИИСтройкерамика». – 1960. – Вып. 16. – С.

1961

45. Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Цзян Дун-Хуа О влиянии термической обработки и вибропомола окиси магния на ее

дисперсность, гидратационную способность и спекание // Огнеупоры. – 1961. - №2. – С.

46.Производство спекшейся керамики из окиси магния / Л. В. Виноградова, Т. С. Макарова, Д. С. Рутман, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский**, Л. А. Серова, // Огнеупоры. – 1961. – №3. – С. 123-125.

47.**Попильский Р. Я.**, Кондрашев Ф. В. О применении вакуумирования при прессовании керамических порошков // Тр. «НИИСтройкерамика». – 1961. – Вып. 18. – С.

1962

48.**Попильский Р. Я.**, Кондрашов Ф. В. Запрессовка воздуха и упругое расширение при прессовании грубозернистых высокоотощенных керамических масс // Тр. «НИИСтройкерамика». – 1962. – Вып. 19. – С.

49.Полубояринов Д. Н., **Попильский Р. Я.**, Цзян Дун-Хуа Влияние некоторых добавок на спекание и свойства высокоогнеупорной периклазовой керамики // Огнеупоры. – 1962. – №4. – С. 178 – 184.

1963

50.**Попильский Р. Я.** О книге «Достижения в огнеупорной промышленности» (рецензия) // Огнеупоры. – 1963. - №2. – С.

51.Исследование фазового состава и микроструктуры вакуумплотных высокоглиноземистых керамических материалов / Ю. Ф. Панкратов, Т. В. Ефимиовская, И. Ф. Шалимова, **Р. Я. Попильский** // Вопросы радиоэлектроники. – 1963. – Вып. I, сер. IV. – С.

52.**Попильский Р. Я.**, Галкина И. П. К вопросу получения спекшейся керамики в системе  $MgO - MgAl_2O_4$  // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1963. – С.

1964

53.**Попильский Р. Я.**, Панкратов Ю. Ф., Койфман М. И. О формировании беспористой структуры поликристаллического корунда // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 155. - №2. – С. 326 – 329.

54. **Попильский Р. Я.**, Галкина И. П. О влиянии состава и микроструктуры периклазошпинельных керамических материалов на их термические свойства // Тез. докладов научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1964. – С.

55. Кондрашов Ф. В., **Попильский Р. Я.** Об упругом расширении, запрессовке воздуха и эффективности вакуумирования при прессовании керамических изделий // Стекло и керамика, – 1964. – №1. – С. 17 – 22.

56. Галкина И. П., **Попильский Р. Я.** О спекаемости, фазовом составе и микроструктуре керамики в системе  $MgO - MgAl_2O_4$  // Огнеупоры. – 1964. – №12. – С. 556 – 565.

57. Корундовая керамика с беспористой структурой, полностью кристаллической структурой / **Р. Я. Попильский** [и др.] // Вопросы радиоэлектроники. – 1964. – Вып. 1, сер. 4. – С. 54 – 67.

58. Беспористая, полностью кристаллическая корундовая керамика «Поликор» (Технология изготовления, металлизация, свойства) / Ю. Ф. Панкратов, Л. Ф. Герасимова, Н. М. Койфман, Т. С. Сильвестрович, **Р. Я. Попильский** // Вопросы радиоэлектроники. – 1964. – Сер. 4. – Вып. 9. – С. 47 – 56.

59. Кошелев Ю. С., Балкевич В. Л., **Попильский Р. Я.** Регулирование спекания корундовой керамики путем введения добавок методом пропитки растворами солей // Научные студенческие работы (МХТИ). Вып. 46 Изд. МХТИ. – 1964. С. 56 – 58. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1964. – Вып. 44. – С.

1965

60. Галкина И. П., **Попильский Р. Я.** Некоторые свойства высокоогнеупорной керамики в системе  $MgO - MgAl_2O_4$  // Огнеупоры. – 1965. – №6. – С. 33 – 39.

61. Кондрашов Ф. В., **Попильский Р. Я.** ??? // Стекло и керамика. – 1965. – №1. – С. 17 – 22.

1966

62. **Попильский Р. Я.** О моделировании процесса прессования полуфабриката (сырца) при разработке технологии огнеупорных изделий // Высокоогнеупорные материалы: сб. статей – М.: Металлургиздат, 1966. – С.

63. О ползучести керамических материалов в системе  $MgO-MgAl_2O_4$  / Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский**, И. П. Галкина, В. С. Бакунов // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2. - №6. – С. 1115–1118.

64. Нишанова И. Е., **Попильский Р. Я.**, Гузман И. Я. К вопросу получения изделий из кварцевого стекла методами керамической технологии // Высокоогнеупорные материалы: сб. статей – М.: Металлургиздат, 1966. – С. 82—91.

65. **Попильский Р. Я.**, Нишанова И. Е. К вопросу о процессах, протекающих при обжиге керамики на основе кварцевого стекла // Исследования в области химии и технологии силикатов: сб. трудов. – Вып. 50. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. – С. 194—195.

1967

66. Нишанова И. Е., **Попильский Р. Я.**, Гузман И. Я. Теплоизоляционная керамика на основе измельченного плавленного кварца // Огнеупоры. – 1967. – №6. – С. 39—43.

67. Демонис И. М., **Попильский Р. Я.** Об устойчивости твердых растворов  $ZrO_2-CaO$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$  в циркониевой керамике // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 55. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967. – С. 39

68. Некоторые свойства циркониевой керамики, стабилизированной окисью кальция / И. М. Демонис, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский**, Е. Я. Шапиро // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 35. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967. – С. 146 - 150.

69. Нишанова Н. Е, **Попильский Р. Я.**, Гузман И. Я. Некоторые свойства теплоизоляционной керамики и прессованного материала на основе плавленного кварца // Тр. Конференции по высокотемпературным материалам. – Обнинск. – 1967. – С.

70.76. Зайонц Л. Р., **Попильский Р. Я.** Влияние избыточного давления воздуха на испарение РbО при спекании керамики титанат-цирконат свинца // Тр. Всесоюз. межвуз. конф. по элементам радиоэлектронных устройств. – М., 1967. – С.

1968

71. Об электропроводности и керамических свойствах циркониевой керамики, стабилизированной окисью иттрия / М. Л. Езерский, Н. И. Козлов, И. М. Демонис, **Р. Я. Попильский** // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4, №9. – С. 1599 – 1600.

72. Миньков Д. В., Громов В. И., **Попильский Р. Я.** Прессование огнеупорных брусьев из мелкозернистых масс на гидравлических прессах // Огнеупоры. – 1968. – №10. – С. 9 – 14.

1969

73. **Попильский Р. Я.**, Акопов Ф. А. Плотные тигли повышенной термостойкости на основе плавленной двуокиси циркония // Огнеупоры. – 1969. – №.1 – С. 50-54

74. Об электропроводности особоочистой корундовой керамики и влияние на нее некоторых примесей / Л. М. Демиденко, Н. Н. Устюжанина, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С.

75. Проводимость керамики на основе кубических твердых растворов в системах  $ZrO_2-CaO$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$  / Л. М. Демиденко, И. М. Демонис, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С.

76. Электропроводность керамики в системе  $ZrO_2-Sc_2O_3$  / Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С.
77. Нишанова Н. Е, **Попильский Р. Я.**, Гузман И. Я. Некоторые свойства теплоизоляционной керамики и прессованного материала на основе плавленного кварца // Жаропрочные неорганические материалы: сб. трудов ОНТИ. – Обнинск. – 1969. – С.
78. Электропроводность  $ZrO_2$  стабилизированной  $Sc_2O_3$  / Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С. 150 – 152.
79. Устюжанина Н. Н., **Попильский Р. Я.** Получение и характеристика спекаемости корундовой керамики на основе окиси алюминия высокой чистоты // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С. 137 – 143.
80. Пивинский Ю. Е., **Попильский Р. Я.** О седиментационной устойчивости керамических шликеров // Стекло и керамика. – 1969. – №4. – С. 30 – 33.
81. **Попильский Р. Я.**, Акопов Ф. А. Плотные тигли повышенной термостойкости из плавленной двуокиси циркония // Огнеупоры. – 1969. – №1. – С. 50
82. Исследование влияния давления газовой среды на термическую диссоциацию и свойства керамики ЦТС при дополнительном обжиге / Л. Р. Зайонц, **Р. Я. Попильский**, А. А. Ананьева, Г. Д. Денисов // Новые пьезо-и сегнетоматериалы и их применение: Матер. конф. – М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Дзержинского, 1969. – С. С. 58 – 62.



83. Исследование влияния парциального давления кислорода при дополнительном обжиге материалов ЦТС на их диэлектрические свойства / Л. Р. Зайонц, **Р. Я. Попильский**, А. А. Ананьева, Н. Б. Фельдман, Г. Д. Денисов // Новые пьезо-и сегнетоматериалы и их применение: Матер. конф. – М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Дзержинского, 1969. – С. 62 – 65.

84. Свойства керамики на основе титаната-цирконата свинца, спрессованной взрывом / Л. Р. Зайонц, Г. А. Ададунов, **Р. Я. Попильский**, А. И. Дремин // Электронная техника. – Сер. 14. Материалы. 1969. – Вып. 1. – С. 139 – 144.

85. Смирнов В. А., **Попильский Р. Я.** Получение спекшейся керамики из окиси скандия и изучение ее некоторых термомеханических свойств // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С. 91 – 93.

86. Попова Л. Н., **Попильский Р. Я.** О фазовых соотношениях и некоторых свойствах циркониевой керамики в системе  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С. 129 – 131

87. Электролитическое разложение твердых растворов на основе двуокиси циркония / Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, В. С. Бакунов., Д. Н. Полубояринов, **Р. Я. Попильский** // Силикаты: сб. трудов. – Вып. 63. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. – С. 132 – 135.

88. Ползучесть поликристаллической керамики на основе  $Al_2O_3$  повышенной чистоты / В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, Н. Н. Устюжанина, **Р. Я. Попильский** // Огнеупоры. – 1969. – №10. – С. 45 – 49.

1970

89. Зайонц Р. Л., Ананьева А. А., **Попильский Р. Я.** Изостатическое прессование материалов системы ЦТС // Матер. III межотраслевого

совещания по методам получения и анализа ферритовых сегнето - и пьезоэлектрических материалов. – Донецк: 1970. – С.

90. Spiridonov F. M., Popova L. N., **Popil'skii R. Ya.** On the Phase Relations and the Electrical Conductivity in the System  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  // Journal of Solid State Chemistry. 1970. Vol. 2. № 3. P. 430 – 438.

91. **Попильский Р. Я.**, Смирнов В. А. Высокотемпературная керамика из окиси скандия // Огнеупоры. – 1970. – № 12. – С. 31 – 34.

1971

92. **Попильский Р. Я.**, Адушкин Л. Е., Пивинский Ю. Е. Исследование некоторых свойств кварцевой керамики в широком интервале температур // Огнеупоры. – 1971. – №4. – С. 45 – 51.

93. Баранова Т. Ф., **Попильский Р. Я.** Получение и некоторые свойства спеченной керамики на основе окиси кальция, повышенной чистоты // Огнеупоры. – 1971. – №11. – С. 32 – 37.

94. Баранова Т. Ф., **Попильский Р. Я.** Некоторые характеристики порошков  $La_2O_3$ , полученных различными методами, и их спекаемость // Силикаты: сб. трудов. – Вып LXVIII. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971. – С. 91 – 95.

95. Попова Л. И., **Попильский Р. Я.** О фазовом составе и электропроводности в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  // Синтез, технология и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов: сб. НИТС. – 1971. – С.

1972

96. **Попильский Р. Я.** Рецензия на книгу И.С. Кайнарского «Процессы технологии огнеупоров» // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1972. – №1. – С.

97. **Попильский Р. Я.**, Попова Л. И. Влияние микроструктуры на электропроводность твердых растворов  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  // Огнеупоры. – 1972. – №2. – С. 37 – 40.

1973

98. Смирнов В. А., **Попильский Р. Я.** // Огнеупоры. – 1973. – №5. – С. 40 – 42.

99. **Попильский Р. Я.**, Круглов Н. К. Прессование тонкозернистых масс в специальной форме при высоких удельных давлениях // Огнеупоры. – 1973. – № 9. – С. 14 – 15.

1974

100. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.**, Анисимова Т. И. О введении SrTiO<sub>3</sub> для повышения диэлектрической проницаемости кварцевой керамики // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып. 82. – С. 60 – 64

1975

101. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.** О получении керамики с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе матрицы плавленного кварца. РЖХ, 5М 29, 1975, деп. ВИНТИ, № 2787 – 74.

102. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.** Получение и литейные свойства шликеров из плавленного кварца с добавкой. РЖХ, 15М50, 1975, деп. ВИНТИ, № 195 – 75.

103. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.**, Анисимова Т. И. Исследование диэлектрических свойств материала на основе матрицы кварцевого стекла при введении двуокиси титана различной дисперсности // Жаропрочные неорганические материалы. 1975. НИТС, ОНТИ. Вып. 5, С. 142 – 146.

1977

104. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.** Композиционная керамика с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе матрицы кварцевого стекла и модифицируемой фазы – рутила // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Вып. 98. – С. 3 – 11.

105. Апоян С. С., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** Диффузионные процессы при синтезе хромомагнезиальной шпинели // Стекло и керамика 1977. – № 5. – С. 23 – 24.

106. Апоян С. С., Ефимовская Т. В., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** Некоторые особенности синтеза и спекания хромомагнезиальной шпинели при совмещенном обжиге // Стекло и керамика. – 1977. – № 8. – С. 32 – 34.

107. Неумеечева С. Н., **Попильский Р. Я.**, Сахаров В. В. Низкотемпературный синтез Na-β-глинозема, спекание изгототавливаемой из него керамики // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13. – № 9. – С. 1691 – 1695.

108. Сахаров В. В., Неумеечева С. Н., Сергушин Н. П., Данилов В. П., Попильский Р. Я. Метастабильные фазы гидроксоалюминатов натрия переменного состава // Журнал неорганич. химии. 1977. Т. 22. № 7. С. 1739 – 1744.

1978

109. Электропроводность спеченной высокотемпературной керамики в системе  $YCrO_3-MgCr_2O_4$  / Е. Д. Резникова, Б. М. Барыкин, **Р. Я. Попильский**, И. И. Фокина // Огнеупоры. – 1978. – № 6. – С. 64 – 67.

110. Керамика на основе Na-β-глинозема / С. Н. Неумеечева, **Р. Я. Попильский**, Т. В. Ефимовская, В. В. Сахаров // Стекло и керамика. 1978. № 12. С. 24 – 25

1979

111. Теплофизические свойства литейных шликеров некоторых высокоогнеупорных окислов / Ю. В. Двинских, **Р. Я. Попильский**, Л. И. Костин, В. В. Кулагин // Огнеупоры. – 1979. – № 12. – С. 37 – 40.

112. Неумеечева С. Н., Попильский Р. Я., Сахаров В. В. Синтез Na-β-глинозема из смешанных гидроокисей // Стекло и керамика. 1979. № 10. С. 19 – 20.

1980

113. Бевз В. А., **Попильский Р. Я.** Упрочнение шликерных отливок силикатов пропиткой растворами фосфорной кислоты и кремнийорганических жидкостей // Технология неметаллических конструкций: VII Всесоюзная конф., 24–26 ноября 1980 г.: тезисы докл. – Обнинск, 1980. – С. 69 – 70.

114. Бересневич Л. А., **Попильский Р. Я.** Получение керамики с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе матрицы плавленого кварца // Известия АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1980. Т. 16. № 3. С. 528 – 534.

1981

115. Пивинский Ю. Е., Бевз В. А., **Попильский Р. Я.** Получение безобжиговых керамических материалов путем упрочнения химическим активированием контактных связей // Огнеупоры. – 1981. – № 4. – С. 50 – 56.

116. Кулиев В. Х., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** О строении и некоторых свойствах магнезиохромитовой зернистой керамики. Депонированные рукописи ВИНТИ. – М., 1981. - № 5. б/о 424.

117. Исследование термостойкости композиций на основе периклаза и оксида хрома / В. Х. Кулиев, В. С. Бакунов, **Р. Я. Попильский** и др. // Огнеупоры. – 1981. – № 8. – С. 44 – 47.

1982

118. Электро - и теплопроводность керамики на основе легированного хромита иттрия / Б. М. Барыкин, Е. Д. Резникова, **Р. Я. Попильский**, Э. Г. Спиридонов // Теплофизика высоких температур. – 1982. – Т. 20. – № 6. – С. 384 – 386.

119. Получение и основные свойства высокотемпературных проводящих материалов на основе хромитов La и Y / В. Л. Балкевич, **Р. Я. Попильский**, М. А. Андрианов, Е. Д. Резникова, А. В. Сатановский //

Труды Московского химико-технологического института им.Д.И. Менделеева. – 1982. – Вып. 123. – С. 15

120. Бакунов В. С., Беляков А. В., **Попильский Р. Я.** О зависимости спекания цирконатов щелочноземельных металлов от реакций дефектообразования в кристаллах при их синтезе // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: тезисы докладов 5 Всесоюзного совещания. 23–25 ноября 1982. – Л.: Наука, 1982. – С. 272.

1983

121. Пивинский Ю. Е., Бевз В. А., **Попильский Р. Я.** Упрочнение безобжиговых керамических материалов // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы. – 1983. – №2. – С. 317 – 320.

122. Апоян С. С., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** Исследование электропроводности при синтезе хромомагнезиальной шпинели // Стекло и керамика. – 1983. – № 3. – С. 24– 25.

123. Апоян С. С., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** Исследование технологии и свойств керамики на основе хромомагнезиальной шпинели. В кн. Высокотемпературные материалы для МГДЭС. – М., Наука, 1983. – С. 87 – 90.

124. О возможности получения плотной керамики из цирконатов щелочноземельных металлов при совмещении синтеза и спекания / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Н. Т. Джигайло, **Р. Я. Попильский** // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. - 1983. - Вып. 128. - С. 67 - 71.

125. Кулиев В. Х., Бакунов В. С., **Попильский Р. Я.** Формирование фазового состава и спекание магнезиохромитовой зернистой керамики // Стекло и керамика. – 1983. – № 6. – С. 22 – 25.

126. Виноградова Л. В., **Попильский Р. Я.**, Гальперина М. К. Влияние усадочных напряжений на проницаемость кислотоупорной керамики // Стекло и керамики. – 1983. – № 7. – С. 18 – 19.

127. Кулиев В. Х., **Попильский Р. Я.**, Бакунов В. С. Использование

эффекта Френкеля для получения термостойкого огнеупора композиций на основе хромита магния // Огнеупоры. – 1983. – № 7. – С. 5 – 7.

128. Виноградова Л. В., **Попильский Р. Я.**, Гальперина М. К. К вопросу о природе водопроницаемости кислотоупорных изделий, изготовленных из керамических глин // В Сб.: Совершенствование технологии изделий строительной керамики. Гос. науч. исслед. ин-т строит. Керамики. – 1983. – Сборник № 52. – С. 65–75.

129. Влияние усадочных напряжений на формирование водопроницаемой структуры кислотоупорной керамики из глин различного минерального состава / Л. В. Виноградова, М. К. Гальперина, **Р. Я. Попильский**, В. Е. Гонтмахер // Исследование по разработке новых составов масс, глазурей и красителей: сб. – Гос науч.-исслед. Ин-т строит. Керамики. – 1983. – Сборник № 53. – С. 86 – 100.

130. Особенности спекания корундовой керамики в среде водорода /В. А. Безлепкин, **Р. Я. Попильский**, Н. Т. Андрианов, С. Я. Гордеев, Е. С. Лукин // Огнеупоры. –1983. – № 9. – С. 9 – 10.

131. Резникова Е. Д., **Попильский Р. Я.**, Спиридонов Э. Г., Бородина Т. И., Вассерман А. М. Структура, валентность хрома и содержание кислорода в хромитах иттрия // Известия АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1983. Т. 19. № 10. С. 1764 – 1766.

1985

132. Влияние добавок соединений щелочных и щелочноземельных металлов на кристаллизацию плавленного диоксида кремния / А. В. Беляков, Т. Н. Шестоперова, **Р. Я. Попильский**, Н. Б. Коломин // Тезисы докладов всесоюзной конференции. Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов. Ч. 1. Запорожье, 1986. – С. 56.

1988

133. Синтез материалов в системе  $ZrO_2 - SrO$  / А. В. Беляков, **Р. Я. Попильский**, А. С. Власов, В. С. Митрохин, Н. Т. Джигайло, В. С. Бакунов, Л. Б. Боровкова // Неорг. матер. – 1988. – Т. 24. – № 1. – С. 80 – 83.

### ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. А. с. 00153544 СССР. Способ получения кристобалита / Попильский Р. Я., Серова Г. А. 1963.

2. А. с. 00366172 СССР. Способ спекания заготовок / Зайонц Л. Р., Попильский Р. Я. 1970.

3. А. с. 00461081 СССР. Керамическая масса / Круглов Н. К., Попильский Р. Я. 1975.

4. А. с. 00465391 СССР. Пластифицирующая связка / Акутин М. С., Попильский Р. Я., Звездин Н. И., Коровин Г. В., Андрианов Н. Т., Лебедева Е. Д., Гвоздев Д. В. 1975.

5. А. с. 00521228 СССР. Способ получения порошков алюмомагнезиальных составов / Балкевич В. Л., Попильский Р. Я., Сахаров В. А. 1976.

6. А. с. 00515188 СССР. Способ получения натрий-глинозема для твердого электролита / Сахаров В. В., Неумеечева С. Н., Попильский Р. Я., Смоля А. В., Данилов В. П. 1976.

7. А. с. 00591440 СССР. Шихта для изготовления изделий / Полубояринов Д. Н., Садковский Е. П., Кузнецова И. Г., Попильский Р. Я. 1978.

8. А. с. 00711008 СССР. Способ изготовления изделий из твердого электролита / Ворогушин В. Т., Попильский Р. Я., Резникова Е. Д., Спиридонов Э. Г., Юрчиков Ю. Г. 1980.

9. А. с. 00986904 СССР. Способ снижения пористости керамических изделий / Гершкохен С. Я., Эгнер Ю. В., Попильский Р. Я., Андрианов Н. Т. 1983.



10. А. с. 01085960 СССР. Связка для изготовления вакуумплотной керамики / Андрианов Н. Т., Безлепкин В. А., Вашков В. И., Гордеев С. Я., Морозов М. Б., Попильский Р. Я. 1984.

11. А. с. 01163604 СССР. Шихта для изготовления электроизоляционного огнеупорного материала. Переведено в открытое. «Изобретения. Полезные модели», № 22 за 2006 г. / Попильский Р. Я., Беляков А. В., Бакунов В. С., Джигайло Н. Т. 1985.

12. А. с. 01480340 СССР. Способ получения огнеупора на основе цирконата стронция. Переведено в открытое. «Изобретения. Полезные модели», № 4 за 2006 г. / Попильский Р. Я., Беляков А. В., Джигайло Н. Т., Бакунов В. С., Смирнитцкий А. М., Боровкова Л. Б. 1988.

### **ДИССЕРТАЦИОННЫЕ РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПОД РУКОВОДСТВОМ Р. Я. ПОПИЛЬСКОГО**

1. Исследование способов максимального повышения плотности прессованных многошатовых огнеупоров: дис. ... канд. техн. наук / Панкратов Ю. Ф.; науч. рук. Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957. – 182 с.

2. Разработка способа и исследование процесса получения кристобаллита как наполнителя гипсовых форм при точном литье: дис. ... канд. техн. наук / Серова Г. А.; науч. рук. Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960. – 162 с.

3. Исследование некоторых вопросов технологии керамики со спекшимся черепком из чистой окиси магния: дис. ... канд. техн. наук / Цзян Дун-Хуа; науч. рук. Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960. – 178 с.

4. Исследование процессов запрессовки воздуха и упругого расширения при прессовании керамических порошков: дис. ... канд.

техн. наук / Кондрашов Ф. В.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: НИИСтройкерамика, 1963. – 207 с.

5. Исследование процессов получения и основных технических свойств высокоогнеупорной керамики в системе  $MgO - MgAl_2O_4$ : дис. ... канд. техн. наук / Галкина И. П.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965. – 147 с.

6. Получение и исследование керамических материалов на основе плавленного кварца: дис. ... канд. техн. наук / Нишанова И. Е.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. – 150 с.

7. Получение и исследование керамики с повышенной анионной проводимостью в системах  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ ,  $ZrO_2 - Yb_2O_3$ : дис. ... канд. техн. наук / Попова Л. Н.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. – 135 с.

8. Получение и исследование некоторых свойств спеченной керамики из чистых окислов кальция и лантана: дис. ... канд. техн. наук / Баранова Т. Ф.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. – 187 с.

9. Исследование процесса спекания масс, применяемых в производстве плиток для полов, и выявление способов его интенсификации при скоростном обжиге: дис. ... канд. хим. наук / Курилина М. И.; науч. рук. Р. Я. Попильский, В. Ф. Павлов. – М.: НИИСтройкерамика, 1974. – 180 с.

10. Получение на основе матрицы кварцевого стекла керамики с повышенной диэлектрической проницаемостью и исследование ее свойств: дисс. ... канд. техн. наук / Бересневич Л. А.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975. – 189 с.

11. Исследование процесса синтеза  $Na-\beta$ -глинозема через метастабильные фазы смешанных гидроокисей в целях использования в технологии керамического твердого электролита: дис. ... канд. техн.

наук / Неумеечева С. Н.; науч. рук. Р. Я. Попильский, В. В. Сахаров. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976. – 185 с.

12. Исследование в области синтеза и получения в спеченном состоянии керамики состава  $MgCr_2O_4$ : дис. ... канд. техн. наук / Апоян С. С.; науч. рук. Р. Я. Попильский, В. С. Бакунов. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978. – 178 с.

13. Разработка и исследование высокотемпературных проводящих материалов на основе  $YCrO_3$ : дис. ... канд. техн. наук / Резникова Е. Д.; науч. рук. Р. Я. Попильский, Э. Г. Спиридонов. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. – 195 с.

14. Регулирование структуры и свойств огнеупорных материалов в системе  $MgO - Cr_2O_3$ , получаемых непосредственно из исходных порошков: дис. ... канд. техн. наук / Кулиев В. Х.; науч. рук. Р. Я. Попильский, В. С. Бакунов. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. – 190 с.

15. Причины возникновения и пути предотвращения высокой водопроницаемости кислотоупорной керамики: дис. ... канд. техн. наук / Виноградова Л. В.; науч. рук. Р. Я. Попильский. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984. – 192 с.

16. Термостойкий огнеупор и высокоогнеупорные бетоны на основе цирконата стронция: дис. ... канд. техн. наук / Джигайло Н. Т.; науч. рук. Р. Я. Попильский, А. В. Беляков, В. С. Бакунов. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1987. – 217 с.

## **ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ**

Докт. техн. наук, проф. Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ

и инж. Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

## **КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОДИСПЕРСНОГО (МОКРОМОЛОТОГО) АНДАЛУЗИТА**

Андалузитовое сырье продолжает привлекать внимание огнеупорщиков. Ценные качества андалузита, в особенности способность к полному перерождению в муллит и практическое постоянство объема в обжиге, привели к тому, что в США андалузит является важнейшим видом сырья для производства так называемых «силлиманитовых» изделий.

Недавно мы исследовали немецкий высокоглиноземистый «силлиманитовый» стеклобрус, отлично проявивший себя в службе в ванной печи для тугоплавкого стекла на Московском стекольном заводе Министерства электропромышленности. Петрографическое исследование показало, что стеклобрус изготовлен из андалузитовой породы.

Нет сомнения, что при благоприятных результатах геологоразведочных работ, ведущихся в различных районах СССР, и при нахождении надежных путей для сортировки или обогащения природного андалузитового сырья советская огнеупорная промышленность приступит к массовому использованию этого материала, тем более, что технология получения из него высокоглиноземистых изделий изучена [1] и что промышленность имеет опыт применения андалузита.

До настоящего времени андалузитовые огнеупорные изделия в СССР изготовлялись на глиняной связке. Можно предполагать, что введенная глина, расположенная в виде относительно легкоплавких

тонких прослоек между зернами андалузита, понижает его химическую устойчивость и прочность при высоких температурах.

Настоящая статья кратко освещает результаты исследования, произведенного для установления возможности и эффективности изготовления андалузитовых огнеупоров без введения связующей глины.

В работе был использован образец богатой андалузитовой породы месторождения Семиз-Бугу, средняя проба которого имела химический состав, приведенный в табл. 1.

Из данных анализа видно, что молекулярное соотношение  $Al_2O_3$  к  $SiO_2$  в этом материале (составляющее 0,92) довольно близко к теоретическому составу силлиманитовых минералов, а содержание плавней не превышает 2,5 % (считая щелочей до 1,0 – 1,5 %, судя по сумме). Удельный вес андалузита составил 3,07 (чистый минерал 3,1 – 3,2). Просмотр шлифов кускового материала под микроскопом показал преобладающее содержание хорошо выраженных кристаллов андалузита и немногочисленные включения корунда, кварца, серицита.

Огнеупорность пробы превысила  $1780^\circ$  (при этой предельной температуре криптоловой печи конус начал слегка наклоняться). При обжиге кускового материала на  $1500^\circ$  наблюдается значительное муллитовое перерождение, судя как по удельному весу, падающему до 2,85, так и по данным микроскопического исследования<sup>1</sup>. Объем различных образцов в обжиге изменяется незначительно (от +1 до -2%). Однако при  $1500^\circ$  материал не достигает спекшегося состояния (водопоглощение от 1 до 4,5%).

Из перечисленных данных видно, что образец представляет достаточно чистую и богатую породу, поэтому приводимые ниже

---

<sup>1</sup> Проведено проф. С. Д. Четвериковым.

результаты исследования могут рассматриваться как характеризующие типичные свойства такого природного андалузитового сырья.

Таблица 1

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	П. п. п.	Сумма
37,54	58,38	0,08	0,54	0,18	0,26	0,29	99,27

Настоящая работа основывается на известном факте, что многие материалы приобретают в тонкодисперсном состоянии (обычно при длительном помеле с водой) выраженные в той или иной степени пластичные свойства и способность спекаться в обжиге. Такого рода свойства выявлены [2] как у различных чистых материалов (кварц, двуокись циркония, серноокислый барий, плавиковый шпат, карбид кремния и др.), так и у различных видов природного огнеупорного сырья [3].

Следует отметить также наличие работ, устанавливающих аналогичное свойство тонкодисперсной технической окиси алюминия и показывающих возможность использования такой окиси алюминия для производства изделий типа корундиза (или зинтер-корунда) [4, 5, 6].

Не останавливаясь на теоретическом рассмотрении явлений пластификации и спекаемости ряда материалов в тонкодисперсном состоянии, следует отметить, что пластичные свойства большей частью отчетливо связаны с явлениями поверхностной коррозии (например гидратации) мельчайших частиц и в некоторых случаях могут регулироваться введением растворимых добавок в мокромолотые массы. Облегчение же спекания в тонкодисперсном состоянии может определяться не только равномерным распределением примесей, дающих стекловидную фазу после нагревания, но во многих случаях повышенной способностью к рекристаллизации мельчайших кристаллов с поврежденной решеткой [7].

В настоящей работе были изучены:

1) степень измельчения андалузитовой породы при мокром помоле (в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице с внутренним диаметром барабана 265 мм) и характеристика пластичных свойств получаемых масс;

2) поведение в обжиге полученных масс различной дисперсности, являющееся критерием для оценки их как связующего материала.

Кроме того, были проведены ориентировочные опыты по замене глины андалузитовой связкой в высокоглиноземистом огнеупоре.

Дисперсность и свойства необожженных масс

Для измельчения масс в лабораторной фарфоровой шаровой были подобраны оптимальные условия (число оборотов барабана, влажность измельчаемой суспензии, количество шаров). Этим все же нельзя достигнуть интенсивности помола, полностью соответствующей производственным шаровым мельницам. Поэтому высокая продолжительность помола (15 – 90 ч.) имеет относительное значение. Свойства же изучаемых масс должны характеризоваться в связи с достигнутой степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсности применялся седиментационный анализ по методу Робинзона. Точность определения исследуемых суспензий достигалась тем, что они стабилизировались активным коллоидным стабилизатором — лигнинсульфоокислотой сульфитного экстракта.

Седиментационным анализом определялось содержание фракций: с радиусами крупнее 10  $\mu$ ., от 5 до 10  $\mu$ ., от 2 до 5  $\mu$  и мельче 2  $\mu$ .

Содержание фракций с радиусами от 10 до 30  $\mu$  и крупнее 30  $\mu$  характеризовалось мокрым ситовым анализом через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>. Полученные результаты выражались графически в системе координат



микроны — проценты в виде так называемых интегральных кривых распределения [8].

Средний радиус частиц для каждого помола  $r_{cp}$  определялся также графически, как абсцисса точки пересечения данной интегральной кривой с горизонтальной прямой на уровне половины высоты ординаты.

В условиях непрерывного плавного распределения частиц по фракциям средний радиус, находимый таким путем, достаточно типичен для помола и отражает степень дисперсности измельченного материала. Данные о дисперсности материала, полученного в результате помола, длившегося 15, 30, 60 и 90 часов, сведены в табл. 2 и представлены графически (рис. 1). Одновременно показаны результаты одного помола, который проведен до установления благоприятного режима работы шаровой, условно называемого грубым.

Таблица 2

№ массы	Помол	Содержание в % частиц с величиной радиусов:					Средний радиус в $\mu$
		< 2 $\mu$	2 – 5 $\mu$	5 – 10 $\mu$	10 – 30 $\mu$	> 30 $\mu$	
1	Грубый	13	11	16	45	15	14,3
2	15-часовой	21	21	24	33	1	6,5
3	30-часовой	28	23	29	20	0	4,8
4	60-часовой	44	32	18	6	0	2,5
5	90-часовой	56	36	8	0	0	1,7

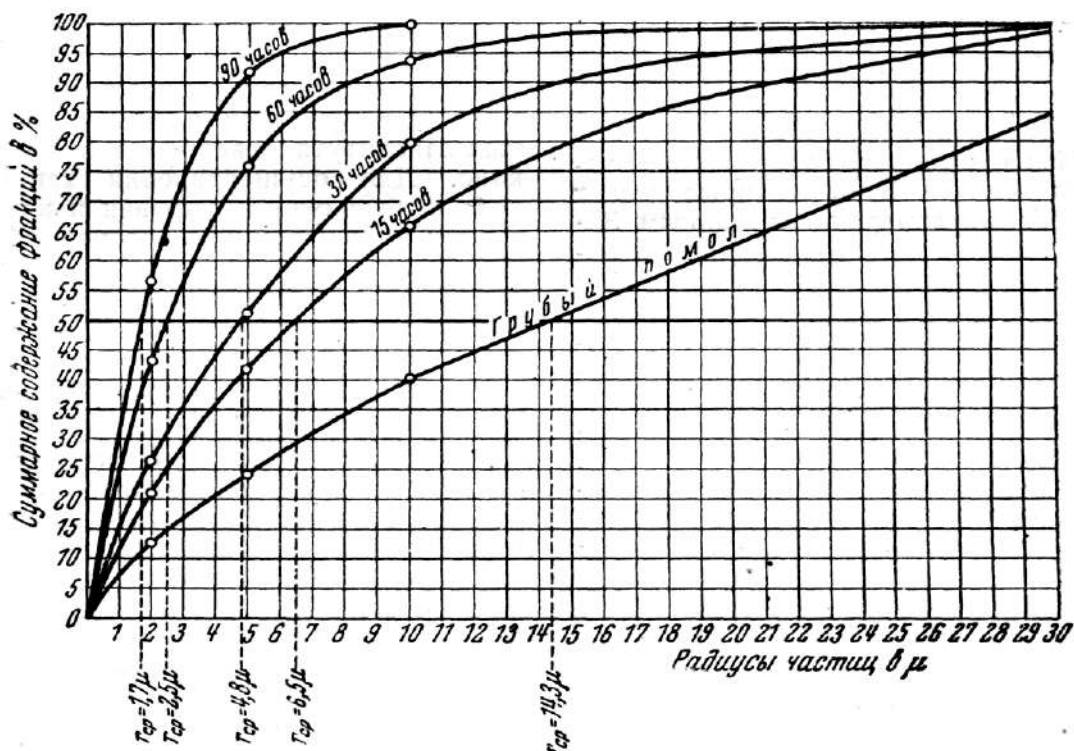


Рис. 1

Из приведенных данных видно, что при измельчении были получены практически тонко дисперсные андалузитовые массы с радиусами частиц, измеряемыми микронами. Закономерная связь между продолжительностью помола и  $r_{cp}$  видна из диаграммы (рис. 2).

Пластичные свойства у всех мокромолотых масс оказались выраженными весьма слабо. Полученный после помола густой шликер быстро выделяет слой воды на поверхности.

При подсушивании на гипсе массы легко отдают влагу и, переставая прилипать к пальцам, приобретают рабочую консистенцию. Однако массы рабочей консистенции оставались зыбкими и с трудом поддавались формовке в простейших формах. Пластичность их была недостаточной для ее количественного определения как по Аттерберту, так и прямыми методами.

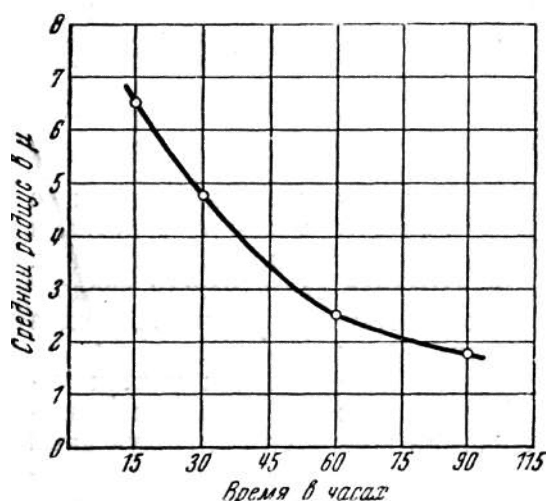


Рис. 2

Из-за высокого содержания частиц мельче 5 м, которые могут по своим размерам, по данным Земятченского [9], обладать развитыми пластичными свойствами, от дальнейшего помола было решено отказаться. Полученные массы, особенно № 4 и 5, обладают достаточной дисперсностью для развития поверхностных явлений, обуславливающих пластичность. Отсутствие пластичности свидетельствует о незначительности коррозии и сольватации поверхности частиц андалузита.

Отформованные, не без труда, и высушенные образцы обладали низкой прочностью и мазали пальцы.

Характеристика ряда свойств мокромолотых андалузитовых масс и необожженных образцов приводится в табл. 3.

Таблица 3

№ массы	Средний радиус, м	Относительная влажность при окончании помола, %	Относительная влажность при формовке, %	Воздушная усадка, %	Прочность на изгиб, кг/см <sup>2</sup>
1	14,3	29,2	23,0	1,8	1,4
2	6,5	31,7	23,3	2,4	1,4
3	4,8	32,6	24,9	2,9	1,9
4	2,5	38,0	26,9	2,9	Не определялась
5	1,7	36,6	26,9	3,4	2,2

Из таблицы видна тенденция к росту влажности шликера и формуемой массы, а также воздушной усадки и прочности воздушносухих образцов по мере перехода к более дисперсному материалу. Керамические свойства массы, косвенно характеризующие пластичность, также не приближаются к степени, обычной для глинистых материалов.

Были проведены дополнительные опыты помола в горячем виде и помола с добавкой стабилизатора (сульфитного экстракта), который вводился с целью увеличения интенсивности измельчения и с тем, чтобы проследить влияние пептизации суспензии на керамические свойства шликера. Помол в горячем виде был применен с учетом данных Института огнеупоров в Харькове. Для осуществления такого помола был сконструирован и изготовлен вращающийся электрообогревающий кожух к шаровой мельнице, позволявший поддерживать внутри барабана температуру около 80°.

Результаты соответствующих опытов видны из табл. 4.

Эти данные, наряду с непосредственным наблюдением формуемости масс, указывают, что помол в горячем виде не влияет на керамические свойства измельченного материала. Несмотря на некоторое уменьшение среднего диаметра частиц, стабилизация и пептизация суспензии также связаны с некоторым ускорением измельчения. Введение сульфитного экстракта приводит к значительному повышению прочности воздушносухой массы, что обуславливается вяжущими свойствами экстракта и не изменяет ее пластичных свойств.

Таблица 4

№ массы	Продолжительность помола, час	Условия помола	Средний радиус, $\mu$	Влажность при окончании помола, %	Влажность при формовке, %	Воздушная усадка, %	Сопротивление изгибу, $\text{кг/см}^2$
3	30	Обычные с 0,5 % экстракта в горячем виде	4,8	32,6	24,9	2,9	1,9
6			4,6	30,5	22,2	3,0	7,4
8			3,5	33,0	24,8	3,2	1,7
4	60	Обычные с 0,5 % экстракта	2,5	38,0	26,9	3,4	Не определялось
7			2,1	33,0	23,1	3,6	7,9

Таким образом, использованные технологические приемы позволяют получить из андалузита лишь весьма малопластичные массы. Однако не исключена возможность подбора таких условий активизации поверхности дисперсного материала (кислотами или другими электролитами), которые дадут возможность получить несколько лучшие связующие свойства мокромолотого андалузитового шликера.

#### Спекание масс в обжиге

Образцы всех масс в виде плиток  $65 \times 35 \times 12$ , сформованные вручную после сушки, обжигались в лабораторной печи на жидком топливе при температуре от  $1400$  до  $1550^\circ$  с часовой выдержкой. Из обжига они выходили без дефектов, с ровной и светлой поверхностью. Образцы из более тонкодисперсных масс приобретали после обжига фарфоровидный излом.

Влияние  $r_{cp}$  частиц на спекание масс в обжиге видно из табл. 5 и иллюстрируется диаграммой (рис. 3). Для удобства построения диаграммы по оси абсцисс отложены не средние радиусы, а обратные им величины ( $\frac{1}{r_{cp}}$ ).

Из табл. 5 видно, что при повышении температуры обжига от 1400 до 1550° происходит заметное последовательное уплотнение масс.

Значительна абсолютная величина усадки, которая зависит от дисперсности материала.

Так как исходная порода почти не меняет своего объема в обжиге, то понятно, что резкое сокращение размеров мокромолотых масс в обжиге обусловлено заполнением пор, образовавшихся при сушке я составляющих, как показал подсчет, около 45 % объема необожженного черепка.

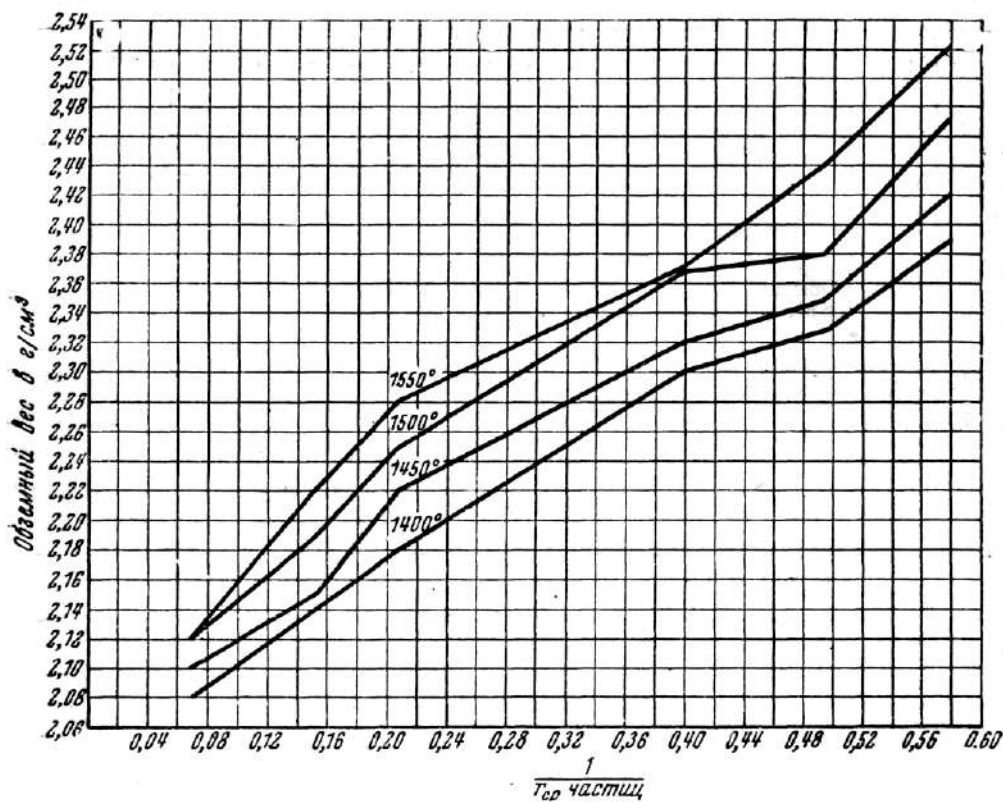


Рис. 3

Тонкодисперсные массы спекаются интенсивнее. Диаграмма (см. рис. 3) наглядно показывает, что изменение дисперсности материала значительно больше влияет на степень спекания, чем различие в температуре обжига.

Таблица 5

№ массы	$r_{cp}$ в $\mu$	Общая линейная усадка, %				Объемный вес, г/см <sup>3</sup>				Кажущаяся пористость, %			
		1400 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C
1	14,3	4,9	6,3	5,4	5,5	2,08	2,10	2,12	2,12	29,0	25,9	23,3	19,4
2	6,5	8,6	8,8	8,9	9,3	2,14	2,15	2,19	2,22	24,9	23,0	3,6	7,7
3	4,8	10,5	10,6	10,9	11,3	2,18	2,22	2,25	2,28	22,2	15,8	6,9	2,3
4	2,5	12,2	12,5	12,8	14,1	2,30	2,32	2,37	2,37	13,9	9,1	1,0	1,1
5	1,7	14,8	15,9	15,3	16,4	2,39	2,42	2,47	2,53	9,5	2,7	0,5	0,2

Чтобы удостовериться в правильности утверждения, что интенсивность спекания зависит от дисперсности частиц, было определено влияние плавней, получаемых в результате истирания фарфоровых шаров и барабана в процессе помола. Оказалось, что при длительности помола 90 час. содержание суммы активных плавней (CaO + MgO + NaO + K<sub>2</sub>O) в молотом материале за счет такого истирания возрастает на 0,20 – 0,25 %, а в остальных массах – лишь на 0,05 – 0,15 %. Эти данные позволяют считать, что именно фактор дисперсности является преобладающим, а влияние фарфора, спадающего в массу, несущественно.

Для качественной характеристики природы спекания были исследованы микрошлифы ряда обожженных образцов<sup>2</sup>. Оказалось, что

<sup>2</sup> Исследования проведены проф. С. Д. Четвериковым.

шлифы из образцов различной степени дисперсности и температуры обжига (1400 и 1500°) были почти нацело кристаллическими. Определить различия в степени их перерождения не удалось, ввиду трудности измерения оптических констант весьма малых кристаллов.

Определения удельных весов обожженных образцов с  $r_{cp} = 6,5 \mu$  показали, что этот материал муллитизировался быстрее, чем кусковой андалузит, обожженный в одинаковых условиях.

Эти данные, в сочетании с некоторыми особенностями понижения пористости образцов (истинная пористость продолжала уменьшаться после практического исчезновения кажущейся), указывают на специфический характер спекания, связанного, по-видимому, с изменением условий перерождения и рекристаллизации мельчайших кристаллов.

В целом из приведенного материала видно, что путем тончайшего измельчения ( $r_{cp}$  порядка 5  $\mu$  и мельче) и обжига до температур, обычных в производстве высокоглиноземистых огнеупоров, из андалузитовой породы получается спекшийся черепок, состоящий в основном из муллита.

### **Опыт применения андалузитовой связки**

Удовлетворительное спекание полученного продукта при отсутствии достаточных пластичных свойств определяет область его возможного применения как связующего материала.

Тонкодисперсный андалузит взамен глины может, по-видимому, применяться при изготовлении высокоглиноземистых огнеупоров полусухим прессованием и, возможно, пневматическим трамбованием с введением органической клеящей добавки для повышения прочности сырца. Такая замена глины может, конечно, представлять интерес только для высококачественных изделий, уточнение круга которых не входило в нашу задачу.



Ниже приводятся результаты ориентировочных опытов получения; многоотощенных (85 %) андалузитовых масс, в которых связующим материалом была первосортная часов-ярская глина либо мокромолотый андалузит со средним диаметром частиц 2,5  $\mu$ . Гранулометрия андалузита отвечала предельному размеру зерна 2 мм и содержанию мелочи – мельче 0,5 мм 50 %. Массы с влажностью 7,0 – 7,5 % и с добавкой 0,5 % сульфитного экстракта перерабатывались в легкой лабораторной мешалке в течение 15 мин. и прессовались в цилиндрических формах на гидравлическом прессе при давлении 300 кг/см<sup>2</sup>.

Образцы, обладавшие достаточной связностью в свежеспрессованном и высушенном состоянии, не обнаружили каких-либо дефектов в обжиге и давали минимальную общую усадку 0,4 – 1,0 %. Результаты испытаний (средние из 2 – 4 определений) сведены в табл. 6.

Данные таблицы указывают на хорошие связующие свойства тонкодисперсного андалузита в обжиге. Степень уплотнения массы настолько превышает требования к высококачественным огнеупорам, что можно ожидать удовлетворительных физико-механических свойств и от применения менее тонкодисперсного андалузита или андалузита с еще меньшим содержанием плавней.

Огнеупорные свойства массы, как видно из температуры начала деформации под нагрузкой, существенно повысились от применения андалузитовой связки, хотя общее содержание  $Al_2O_3$  в массе выросло всего на 4 %. На 50 – 60° повысились и температуры последующих точек деформации.

Таблица 6

Связующий материал (в количестве 15 %)	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся пористость, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Сопrotивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>	Температура деформации под нагрузкой, °С	
						Начало деформации	40%-ное сжатие
Часов-ярская глина	1400	7,0	16,7	2,39	690	Не определялось	-
	1550	1,9	4,5	2,39	1830	1440	1510
Мокромолотый андалузит в виде шликера ( $r_{cp}=2,5\mu$ )	1400	7,2	17,4	2,39	610	Не определялось	-
	1550	3,4	8,1	2,40	2060	1530	1560

В связи с выводами, вытекающими из приведенной экспериментальной работы (проведенной еще до войны), интересно остановиться на результатах исследования импортного американского силлиманитового бруса для дуговых сталеплавильных печей «Детройт», технология которого, по-видимому, основана на тех же принципах, что и предложенные выше. Брус был доставлен в СССР в конце 1945 г. и испытывался в лаборатории кафедры керамики и огнеупоров МХТИ им. Менделеева в феврале – марте 1946 г.

По внешнему виду это изделие представляло конгломерат из крупных угловатых белых (изредка серых) зерен до 12 мм в поперечнике и мелкозернистой связывающей светло-желтой массы. Изделие обладало значительной прочностью, с трудом раскалывалось стальным молотком даже в малых кусках, с большим трудом поддавалось теске и шлифовке. Крупные зерна были прочно связаны, и излом большей частью проходил по ним. В целом, строение характерно для изделий типа трамбованных многошамотных.

Данные детального микроскопического исследования<sup>3</sup> с несомненностью установили, что крупные зерна представляют хорошо перерожденный в обжиге андалузит (весьма редко – корунд), причем кристаллы исходного минерала частично сохранились только в центре некоторых зерен, тогда как периферия полностью муллитизирована. Важно отметить, что в шлифе цементирующая масса огнеупора по минералогическому составу почти не отличается от крупных зерен и характеризуется еще большей полнотой перерождения.

Химические анализы (без щелочей), проделанные как для средней пробы бруса, так и для пробы, составленной из одних крупных зерен, приводятся в табл. 7.

Обращает на себя внимание чистота материала и совпадение состава средней пробы бруса с составом его зерен. Это положение, совпадающее с петрографическими данными, указывает, что в изделие не вводилась посторонняя минеральная связка (глина), или она добавлялась в крайне незначительном количестве.

Таблица 7

Наименование пробы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Сумма
Средняя проба бруса	38,49	60,94	1,18	Следы	0,35	100,96
Проба из его крупных зерен	38,16	61,76	0,68	-	0,22	100,82

Пористость бруса составила 20,1 %, объемный вес – 2,40 г/см<sup>3</sup>. Получена величина сопротивления сжатию – 160 кг/см<sup>2</sup> – явно ниже действительной, так как раздавливанию подвергся дефектный образец (ввиду крайней трудности обработки испытываемого куба). Температуры деформации отвечали: начало сжатия – 1580°; 4%-ное сжатие – 1640°.

<sup>3</sup> Проведено канд. геол.-минер. наук Б.В. Ивановым.

При 1700° испытание было прервано, причем деформация, превысившая 10 %, протекала быстро.

### **Заключение**

Можно считать, что метод изготовления андалузитовых изделий с применением части его в тонкодисперсном состоянии, как связующего материала, пригоден и для предельно чистого сырья с ничтожным количеством плавней. При этом показатели пористости и прочности, а также деформации под нагрузкой при высоких температурах заметно улучшаются.

Андалузитовые огнеупоры рассмотренного типа должны обладать несомненными преимуществами перед высокоглиноземистыми (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  65 – 70%) изделиями с введенным корундом или технической окисью алюминия. Равномерная мелкокристаллическая муллитовая структура при ограниченном количестве стекла (образующегося, главным образом, из выделяющегося при муллитизации 12 % избыточного кремнезема) и достигаемой высокой плотности положительно влияют на высокую шлако- и стеклоустойчивость подобных материалов.

Преимущество таких изделий заключается также в применении природного сырья и простоте технологической схемы производства. Все это свидетельствует о необходимости упорных поисков подходящих месторождений андалузита.

Получение высокоогнеупорных материалов максимальной чистоты из облагороженного сырья с минимумом вредных стеклообразующих примесей безусловно представляет актуальную задачу для нашей промышленности. Ее решение требует внедрения усовершенствованных методов переработки сырья и повышения доступных температур обжига.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ключаров, Левенштейн, Воронин. Огнеупоры, № 4, 6 и 8, 1936.
2. Ruff und Riebeth. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1928, В. 173, S. 373.
3. Пинес и Тер-Микаелянц. Искусственное глиноподобное состояние высокоогнеупорных материалов. Огнеупоры, № 3, 1936.
4. Kool. Berichte der Deutschen Keram. Gesellschaft, № 2, 1932.
5. Dawihl. Tonindustrie. Ztg., № 37 – 40, 1934.
6. Ryschkewitsch. Berichte der Deutschen Keram. Gesellschaft, № 11, S. 477 – 484, 1939.
7. Куколев, Дудавский. Процессы спекания высокоогнеупорных материалов. Труды Украинского ин-та огнеупоров, вып. XIV, 1939.
8. Лютин и Захарова. Седиментационный анализ. Труды ВИМС, 1935.
9. Земятченский. Глины СССР. Общая часть, 1935.

Докт. техн. наук, проф, Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ и канд. техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

## **К ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ**

На основе выводов по технологии синтетического высокоглиноземистого брикета<sup>1</sup> была изготовлена серия высокоглиноземистых многошамотных масс с заданным содержанием  $Al_2O_3$  в изделии в пределах до 70 %, через интервал 10 %.

Для сравнительной характеристики были составлены и испытаны в аналогичных условиях массы с шамотом из латненской глины и из каолина. Условия изготовления брикета были дифференцированы в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  таким образом, чтобы во всех случаях получить отощающий материал, вполне спекшийся и постоянный по объему.

Брикет размерами  $100 \times 50 \times 30$  мм всех составов формовался вручную из хорошо перемешанных пластических масс, причем массы, содержащие мокромолотый глинозем, составлялись путем замачивания порошка сухой глины (просев через сито  $64 \text{ отв/см}^2$ ) суспензией мокромолотого глинозема.

Для массы, рассчитанной на 50 %  $Al_2O_3$  в изделии, параллельно был опробован брикет как с мокрым по молотом глинозема, так и с кратким сухим помолом, который, согласно выводам предыдущей статьи, допустим при относительно небольших добавках глинозема.

Составы, температуры обжига и показатели спекания брикета для шести масс сведены в табл. 1 (стр. 538, *Огнеупоры*, 1947, № 12 – прим. сост.).

---

<sup>1</sup> Огнеупоры, 1947, № 6.

Таблица 1

№ массы	Состав брикета, %*					Расчетное содержание $Al_2O_3$ в брикете (без $TiO_2$ )	Температура обжига брикета с выдержкой 1 час, °C	Свойств полученного брикета		
	Глина латненская ЛТ1	Каолин просяновский	Глинозем (краткий сухой помол и перемешивание в шаровой)	Глинозем микромолотый	Тальк (сверх 100%)			Водопоглощение, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %
61	100	-	-	-	-	39	1450	2,5	2,14	5,4
62	-	100	-	-	-	44	1450	1,8	2,36	4,3
63	78	-	22	-	-	53	1450	1,4	2,21	3,1
64	78	-	-	22	-	53	1450	0,6	2,44	1,4
65	59	-	-	41	-	64	1550	0,9	2,67	2,4
66	39	-	-	61	2,4	75	1550	0,6	2,93	1,7

\* Химический состав использованных сырых материалов и степень измельчения глинозема, см. журн. Огнеупоры, 1947, №6, стр. 245 – 246.

Из табл. 1 видно, что для всех масс было получено вполне удовлетворительное спекание брикета, причем увеличение содержания глинозема не только не привело к повышению пористости, но при выбранной технологии (мокрый помол) дало даже некоторый положительный результат. Заметно пониженный объемный вес брикета № 61 следует приписать некоторому пережогу при температуре 1450°.

Спекание синтетических масс, близких по химическому составу к муллиту, протекает, как показало специально проведенное нами исследование, сочетающее петрографические и рентгенографические методы, главным образом за счет собирательной рекристаллизации муллита, образующегося сначала в крайне тонкодисперсном состоянии.

Такой характер спекания обуславливает при достаточной температуре обжига брикета высокий объемный вес, низкую кажущуюся и истинную пористость, а также высокую твердость.

Указанные свойства брикета из масс 65 и особенно 66 отражались на характере излома частиц при дроблении (получался блестящий фарфоровидный излом) и сильно затрудняли измельчение.

Потребовалось многократное пропускание через лабораторную дробилку Блека и вальцы и частичный домол мелкой фракции в шаровой мельнице. Все это привело к более плоской, угловатой форме зерен брикета № 66 и отчасти № 65 сравнительно с другими массами.

Кроме того, при помоле синтетический шамот высокой твердости очень сильно засорялся металлическим железом и мог быть удовлетворительно очищен только при 3 – 4-кратной сепарации на многополюсном электромагните, тогда как при обычном шамоте в аналогичных условиях помола вполне достаточна (и даже не обязательна) однократная сепарация.

Шамот для всех масс контролировался и по содержанию промежуточных фракций, так как синтезирование его из трех фракций само по себе еще не гарантирует постоянства гранулометрического состава.

Гранулометрия шамота с учетом промежуточных фракций:

Зерен, мм	Содержание, %
3 – 2	12 – 16
2 – 0,5	24 – 28
0,5 – 0,2	15
0,2 – 0,1	15 – 24
0,1	21 – 30

Для составления всех масс был принят следующий гранулометрический состав шамота:



Зерен, мм	Содержание, %
3 – 0,5	40
0,5 – 0,2	15
Мельче 0,2	45

Такое соотношение фракций довольно близко совпадает с составом, применяемым в производстве доменного кирпича по способу прессового многошамота, а также близко к оптимальным составам, приводимым Глебовым и Карклитом [1].

Выбор несколько повышенного содержания фракций  $< 0,5$  мм (в сумме 60 %, вместо обычных 50 – 55 %) обусловлен тем, что наши массы не обрабатывались на смесительных бегунах, тогда как в производстве такая обработка сопровождается известным домолом.

Массы составлялись из 85 % шамота и 15 % часов-ярской глины ЧО.

Первоначально шамот замачивался разжиженным шликером из часов-ярской глины (водосодержание шликера – 58 % на влажный вес, пептизатор – жидкое стекло, добавленное в количестве 0,6 % к весу сухой глины), 6 % глины вводилось в массу в виде шликера, а остальные 9 % добавлялись к замоченному шликером шамоту в виде сухого порошка, просеянного через сито 64 отв/см<sup>2</sup>.

Массы обрабатывались в течение 15 мин в мешалке Штейнбрюк-Шмельцера. Характер работы этой мешалки обеспечивает хорошее перемешивание и проминку массы, но даже за 15 мин не дает такого уплотнения и частичного домола, как под смесительными бегунами.

Влажность перемешанных масс составляла 7 – 8 %.

Готовая масса прессовалась на гидравлическом прессе Амслера в цилиндрической форме в виде образцов  $d = h = 45$  мм (за исключением образцов с  $h = 51$  мм, предназначенных для определения деформации под нагрузкой).

Давление при прессовании составляло  $600 \text{ кг/см}^2$ . Выбор этого давления мотивируется следующими соображениями.

Давление  $600 \text{ кг/см}^2$  примерно соответствует предельно достижимому при прессовании на прессе Бойда тяжелой модели X кирпича марки Д-1 (в одной коробке), если исходить из общего максимального давления  $220 \text{ т}$ , указываемого в работе Глебова и Карклита при 6 ударах в минуту [1].

Хотя прессование изделий на прессе Бойда при удельном давлении  $600 \text{ кг/см}^2$  практически представляет ряд трудностей (а для марки Д-2 не достижимо), однако это давление необходимо для обеспечения высокой механической прочности ( $600 - 700 \text{ кг/см}^2$ ) и удовлетворительной пористости (18 – 19 %) многошамотных образцов.

При давлении же  $300 \text{ кг/см}^2$  (которое близко к обычному) физико-механические свойства образцов получались пониженными: пористость 22—23 % и сопротивление сжатию около  $400 \text{ кг/см}^2$ .

Учитывая отсутствие бегунной переработки массы в условиях нашего опыта, принятое удельное давление  $600 \text{ кг/см}^2$  следует поэтому признать оправданным.

Высушенные образцы обжигались в лабораторном горне на жидком топливе при температуре 1370, 1450 и 1480°. Продолжительность подъема температуры составляла 11 – 12 час, продолжительность выдержки 1 час.

От более высокого обжига образцов мы отказались, исходя из двух соображений: во-первых, для изделий высокий обжиг в производственных условиях весьма затруднителен, главным образом в связи с опасностью размягчения кирпича; во-вторых, полное спекание высокоглиноземистого шамота, при содержании его в массе в количестве 85 % и при связке из часов-ярской глины, уже обеспечивает

отсутствие сколько-нибудь значительной последующей дополнительной усадки изделий, даже при умеренной температуре обжига.

Последнее предположение было проверено: дополнительная усадка при обжиге на  $1600^{\circ}$  с 2-часовой выдержкой отсутствовала даже у образца массы, содержащей 60 %  $Al_2O_3$  и обожженной при  $1450^{\circ}$ .

Обожженные образцы характеризовались по усадке, объемному весу, пористости, сопротивлению сжатию, деформации под нагрузкой и газопроницаемости, определяемым стандартными методами, а также по сопротивлению истиранию на круге Баушингера (150 оборотов, равняющихся 100 м пути, давление –  $0,2 \text{ кг/см}^2$ , абразивный материал— нормальный вольский песок, выражение результатов – потеря веса в граммах на  $100 \text{ см}^2$ ). Нумерация всех многшамотных масс совпадает с нумерацией примененного брикета. Результаты испытаний масс приводятся в табл. 2.

Рассматривая показатели табл. 2, можно отметить следующее:

а) Усадка в обжиге первых четырех масс практически одинакова и с ростом температуры от  $1370$  до  $1480^{\circ}$  повышается незначительно.

Обращает на себя внимание падение усадки в массе 65 сравнительно с предыдущими и, в особенности, переход от усадки к значительному росту в массе 66. Последнее своеобразное явление необычно для высокоглиноземистых изделий и заслуживает особого рассмотрения.

б) Объемный вес в общем последовательно возрастает с повышением содержания  $Al_2O_3$ , что закономерно соответствует росту содержания в обожженном черепке плотных кристаллических фаз (муллит и в незначительном количестве непрореагировавший  $\alpha-Al_2O_3$ ).

Объемный вес массы на каолиновом брикете, несмотря на меньшее содержание  $Al_2O_3$ , практически совпадает с двумя последующими массами. Это говорит о хорошем уплотнении

каолиновой массы. Вновь обращает на себя внимание масса 66. Несмотря на самую высокую плотность использованного в ней брикета, вполне соответствующую максимальному содержанию  $Al_2O_3$ , ее объемный вес ниже, чем у предыдущей массы.

Данные по объемному весу и по усадке указывают на то, что при использовании спекшегося брикета высокоглиноземистые многошамотные массы не требуют слишком высокого обжига для достижения практического постоянства объема. Температура  $1450^\circ C$  этой точки зрения должна считаться достаточной.

в) Кажущаяся пористость масс 61 – 65 достаточно низкая по абсолютным цифрам и колеблется в небольшом интервале: при обжиге на  $1370^\circ$  она составляет от 18,8 до 22 %; при обжиге на  $1450^\circ$  – от 18,0 до 20,6 %; при обжиге на  $1480^\circ$  – от 17,4 до 20,9 %.

Таким образом, принятый технологический путь обеспечил сохранение примерно постоянной пористости, на которую высокое содержание  $Al_2O_3$ , вплоть до 60 %, влияло незначительно.

Следует отметить, что лишь масса 64 показала пористость несколько выше, чем это можно было ожидать по ее среднему положению между массами 61 и 65.

Масса 66 опять резко отличается от всех остальных своей высокой пористостью.

г) Сопротивление сжатию для всех масс показывает достаточно высокие абсолютные цифры. Различия между первыми пятью массами в общем невелики, особенно если принять во внимание значительные колебания между отдельными образцами (в некоторых массах до 20 – 25 % от средней величины).

С повышением температуры обжига с  $1370$  до  $1450^\circ$  прочность существенно повышается, а при переходе к  $1480^\circ$  остается практически неизменной.

Как и следовало ожидать по предыдущим показателям, резкое снижение прочности дает масса 66.

д) Газопроницаемость. Характер изменения газопроницаемости между отдельными массами значительно отличается от всех предыдущих свойств. Шамотная, каолиновая масса и масса 63 обнаруживают практически одинаковые показатели, удовлетворительные по абсолютной величине.

По мере повышения содержания мокромолотого глинозема газопроницаемость черепка возрастает. Можно полагать, что на этом свойстве отражается отмеченное выше изменение формы и поверхности зерен, приобретающих фарфоровидный излом. Эти факторы, по-видимому, влияют на характер связи глины с отощающими зернами, способствуют образованию в массе сетки тончайших разрывов, имеющих гладкие стенки и пониженное гидравлическое сопротивление прохождению воздуха.

Таблица 2

№ массы	Отощающий материал многошамотной массы	Содержание $Al_2O_3$ в изделии, %	Усадка в обжиге, %			Объемный вес, $г/см^3$			Кажущаяся пористость, %			Временное сопротивление сжатию, $кг/см^2$			Температуры деформации под нагрузкой, °С				Коэффициент газопроницаемости	Истираемость, $г/100 см^2$
			1370 °С	1450 °С	1480 °С	1370 °С	1450 °С	1480 °С	1370 °С	1450 °С	1480 °С	1370 °С	1450 °С	1480 °С	Начало размягчения	4% сжатия	10% сжатия	40% сжатия		
61	Шамот из латненской глины	39,0	1,0	1,4	1,8	2,06	2,09	2,09	19,7	18,0	17,4	578	732	850	1400	1460	1520	1590	0,48	8
62	Шамот из просяновского каолина	43,5	1,4	1,6	1,6	2,12	2,13	2,14	18,8	18,0	17,9	580	740	742	1460	1560	1610	1680	0,52	20

Продолжение Таблицы 2

63	Синтетический брикет (при кратком сухом помоле глинозема и смешивании в шаровой)	50,0	1,2	1,7	1,8	2,08	2,13	2,14	22,0	20,4	20,1	451	560	574	1470	1540	1590	1690	0,41	19
64	Синтетический брикет (при мокром помоле глинозема)	50,0	1,4	1,9	2,2	2,12	2,17	2,17	21,5	20,6	20,8	461	667	622	1440	1530	1580	1690	0,98	14
65	Синтетический брикет (при мокром помоле глинозема)	60,0	-	0,7	0,5	-	2,34	2,32	-	19,5	19,8	-	998	846	1500	1570	1640	1740	1,62	5
66	Синтетический брикет (мокрый помол глинозема и добавка талька)	70,0	-	+3,1	+2,5	-	2,23	2,27	-	26,3	25,0	-	406	473	1500	1580	1640	1750	6,37	16

Однако в массах 64 и 65 газопроницаемость остается в приемлемых пределах и не нарушает общей положительной оценки структуры, которая, особенно для массы 65, должна характеризоваться как весьма плотная. В то же время для массы 66 общее разрыхление структуры приводит к многократному увеличению газопроницаемости черепка.

е) Сопротивление истиранию показывает во всех случаях высокие абсолютные цифры. Для сопоставления можно привести данные Полубояринова [2], а также Келера и Абрамовой [3], согласно которым истирание типичных масс плотного доменного кирпича в аналогичных условиях испытания показывает величины порядка  $20 - 30 \text{ г}/100 \text{ см}^2$ .

В изменениях этого показателя для отдельных масс трудно уловить общую закономерность; по-видимому, здесь играют значительную роль как твердость зерен отощающего материала, так и общий характер их взаимной связи.

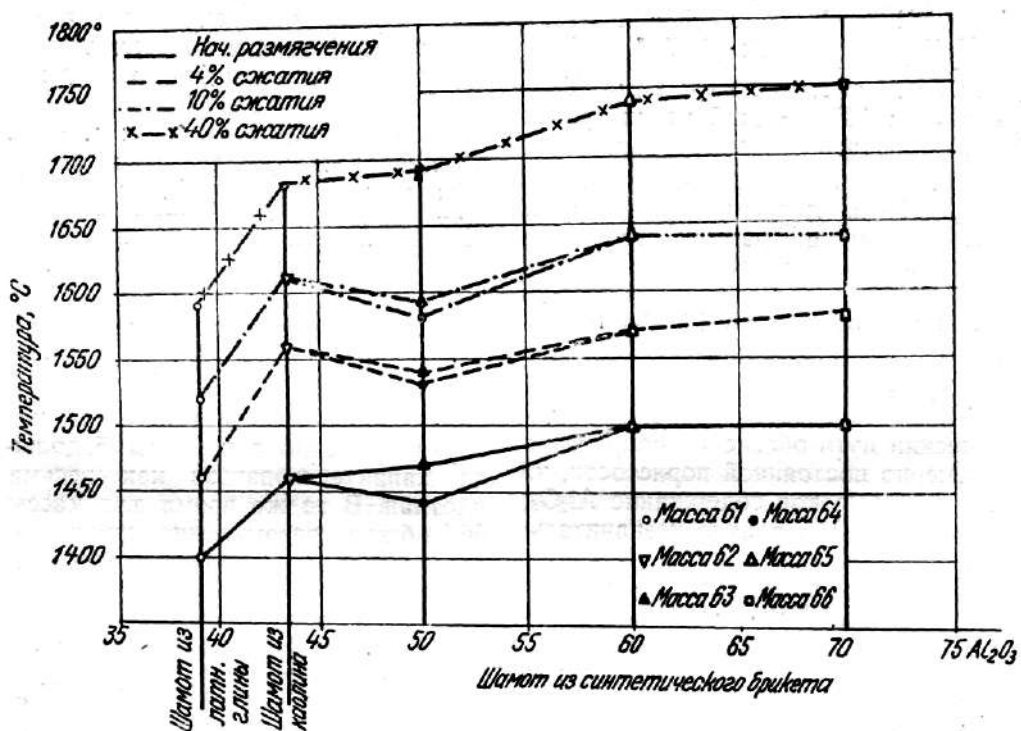
В массах 62 и 63 твердость зерен по понятным причинам понижена против шамота из латненской глины.

В массе 66 неудовлетворительна структура, но она в значительной мере компенсируется наибольшей твердостью зерен.

Масса 65, сочетающая высокую твердость зерен и плотную структуру, дает наивысшие показатели сопротивления истиранию.

ж) Размягчение под нагрузкой. Данные по этому показателю, важнейшему для оценки высокоглиноземистых огнеупоров, иллюстрируются диаграммой. Из диаграммы видно, что с повышением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  температуры всех характеризующих точек деформации в общем закономерно повышаются.





Температуры деформации под нагрузкой высокоглиноземистых шамотных масс

Масса 62 с каолиновым шамотом показывает на 50 – 60° более высокую температуру размягчения, чем та, которая по общему ходу кривых должна отвечать содержанию 43 – 44 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в синтетическом черепке.

Температуры размягчения масс 63 и 64 приблизительно совпадают, что соответствует одинаковому химическому составу. Разница между ними, лежащая в пределах 10 – 30°, еще не позволяет сделать вывода о том, что при введении в брикет 20% глинозема степень его измельчения влияет на огнеупорные свойства.

Высокая температура размягчения массы 65 вполне соответствует ее химическому составу и плотной структуре. Масса 66 не дала заметного повышения огнеупорных свойств, несмотря на повышенное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Трудно сказать, зависит ли это от неудовлетворительной структуры черепка или заметное влияние оказывает добавка талька.

Таким образом, вопрос о технологии синтетических высокоглиноземистых огнеупоров нашел удовлетворительное решение для изделий с содержанием 60 %  $Al_2O_3$ .

В многошамотных массах из спекшегося высокоглиноземистого брикета удается реализовать огнеупорные свойства, соответствующие повышенному содержанию  $Al_2O_3$ , и сохранить высокую плотность, прочность и постоянство объема, присущие обычным шамотным изделиям.

Полученные высококачественные огнеупоры приближаются по своим свойствам к так называемым силлиманитовым, причем сочетание плотности и высокого содержания  $Al_2O_3$  позволяет рассчитывать и на их повышенную химическую устойчивость.

Изготовление синтетических изделий, рассчитанных на невысокое содержание  $Al_2O_3$  (порядка 45 – 50%), едва ли должно считаться целесообразным в технико-экономическом отношении. Используя спекшийся шамот из каолина, можно достигнуть, как это показывает опыт, столь же высоких качественных показателей продукции.

Заслуживают наибольшего внимания массы с содержанием  $Al_2O_3$  порядка 60%. Выпуск опытных заводских партий продукции такого химического состава целесообразен, хотя организация массового производства подобных огнеупоров требует создания специального цеха синтетического брикета с соответствующим оборудованием и технологической схемой.

Вопрос об изделиях, содержащих 70 %  $Al_2O_3$  и выше, на данной стадии работы еще не нашел благоприятного решения.

В чем же причина обнаруженного нами своеобразного и неожиданного поведения в обжиге массы 66, приведшего, несмотря на

использование высококачественного плотного брикета, к существенному снижению физико-механических свойств «70%-ного» изделия?

Не приходится ожидать какого-либо перерождения материала, связанного с объемным ростом слагающих минералов в обжиге на 1450°, после того как предварительно брикет был почти полностью муллитизирован при обжиге на 1550°. Это соображение вполне подтверждается определениями удельного веса, не обнаруживающими заметного изменения во вторичном обжиге, а также петрографическим исследованием масс 64, 65 и 66<sup>2</sup>. Исследование показало, что микроструктура высокоглиноземистых многошамотных образцов в общем весьма напоминает структуру обычных многошамотных масс: между обломками шамота (брикета), размерами до 2 – 3 мм, плотно уложены такие же меньшие зерна (вплоть до весьма мелких) и частицы обожженной глины.

От обычного шамота зерна высокоглиноземистого брикета отличаются главным образом более высокими показателями преломления (порядка  $N = 1,630$ ) и значительно более сильными поляризующими свойствами. Двупреломляющие свойства этих зерен, а также количество включений  $\alpha$ -глинозема в них, естественно, возрастают с общим повышением содержания  $Al_2O_3$ .

Микроскопическое исследование всех масс не обнаруживает заметной разницы в оптических свойствах брикета и зерен в шлифах соответствующего многошамотного изделия.

Это микроскопическое исследование только подтверждает, что отмеченное различие в структуре имеет место и выражается в существовании разрывов (трещинок) между зернами.

---

<sup>2</sup> Выполнено канд. геол.-минерал. наук доц. Б. В. Ивановым.

В отличие от массы 65, содержащей как бы сплошной сросток муллитизированных зерен, в массе 66 они несколько раздвинуты, однако из данных микроскопического исследования нельзя сделать выводов о причинах этого нарушения структуры.

Нельзя объяснить рост образцов возможностью вспучивания. Из американских работ [4] известно, что алюмосиликатные огнеупоры со специально введенными добавками соединений серы приобретают способность к росту (вместо усадки) при обжиге до 1500—1600° за счет газовыделения и вспучивания.

По тем же данным, даже в таких искусственных условиях высокоглиноземистый материал с высокими огнеупорными свойствами не может заметно вспучиваться при умеренных температурах порядка 1400°. Характер структуры материала, рост открытой пористости и газопроницаемости и отсутствие закономерной связи между температурой и степенью роста также исключают вспучивание.

Следует упомянуть, что некоторое внутреннее растрескивание с повышением газопроницаемости высокоглиноземистых образцов при большой разнице между составами связки и шамота отмечалось (хотя и не в такой сильной степени) еще в 1936 г. Ключаровым [7].

Нам представляется, что причина такого «разрыхления» лежит не только в различии связующего и отощающего материала по химическому составу и в обусловленных им физических свойствах (например, коэффициент термического расширения), но в значительной мере определяется характером поверхности и формой зерен, получаемых при помоле этого исключительно твердого материала. В зачаточной форме (сокращение усадки и рост газопроницаемости) подобное явление наблюдается уже и в массе 65.

Не имея возможности в настоящее время ясно осветить причины и характер обнаруженного явления, мы надеемся его изучить в дальнейшей работе.

Работы, проведенные на кафедре керамики и огнеупоров Московского химико-технологического института им. Менделеева, а также во Всесоюзном институте огнеупоров (Харьков) дали приемлемые технологические решения для производства высокоглиноземистых многошамотных огнеупоров с применением технической окиси алюминия.

Эти синтетические огнеупоры, сочетающие все преимущества обычных высококачественных многошамотных изделий с содержанием  $Al_2O_3$  и температурой размягчения, характерными для так называемых силлиманитовых изделий, могут найти широкое применение у ряда потребителей.

Для практического широкого внедрения в промышленность таких огнеупоров требуется создать соответствующие технико-экономические предпосылки. Важнейшей из таких предпосылок является организация небольшого производства дешевого технического глинозема по упрощенной технологической схеме – специально для нужд огнеупорно-керамической промышленности.

В литературе имеются указания о возможности производства глинозема по упрощенным схемам [6 и 7]. Требования к глинозему могут быть по ряду показателей значительно облегчены сравнительно с требованиями алюминиевой промышленности (например, увеличение допусков на содержание  $SiO_2$  и отчасти  $Fe_2O_3$ , допустимость и даже желательность осаждения более дисперсного гидрата глинозема, ненужность кальцинации).

По нашему мнению, огнеупорная промышленность должна вплотную заняться решением этого вопроса.

Следует также поставить дальнейшие исследовательские работы по синтетическим высокоглиноземистым огнеупорам типа силлиманитовых. В частности, должны быть изучены их важнейшие рабочие свойства (термическая стойкость и шлакоустойчивость), опробовано применение более огнеупорных связок для многошамотных масс (в том числе каолина, добавок глинозема к глине) и проверена эффективность пластичного способа производства изделий наряду с многошамотным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Глебов и А. К. Карклит. Прессованный многошамот. Труды Института огнеупоров, 1940, вып. XIX.
2. Д. Н. Полубояринов. Сопротивление истиранию огнеупорных материалов. Труды 2-го совещания по огнеупорным материалам АН СССР, 1940.
3. Э. К. Келер и В. П. Абрамова. Об улучшении свойств шамотных изделий для кладки шахты доменной печи. Огнеупоры, 1946, № 4 – 5.
4. A. R. Lesar, C. A. Krinbill, W. D. Keller, R. S. Bradley. Effect of compounds of sulfur on reheat volume change of fireclay and high-alumina refractories. Journ. of Amer. Cer. Soc, 1946, v. 29, № 3.
5. Я. В. Ключаров и С. А. Левенштейн. Высокоглиноземистые массы. Огнеупоры, 1936, № 3.
6. А. И. Беляев. Metallургия легких металлов. Metallургиздат, 1944.
7. А. К. Фреберг С. В. Бабус Высокоогнеупорные материалы. Metallургиздат, 1941, стр. 70.

Канд. техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ и инж. А. В. СМОЛЯ

## **О ПОСЛОЙНОЙ ПЛОТНОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАСС ПРИ ПРЕССОВАНИИ**

Теория прессования керамических изделий из порошкообразных масс остается до настоящего времени мало изученной. В частности, в литературе не освещен вопрос о послойном распределении плотности в теле отпрессованного изделия в зависимости от его формы, размеров, свойств массы и условий прессования.

В практике прессование изделий большой ( $> 100$  мм) толщины (т. е. размера в направлении прессового давления) обычно не применяется из опасения получить слабо прессованную нижнюю (удаленную от пуансона) часть изделия при одностороннем прессовании или среднюю часть – при двухстороннем прессовании. Однако вопрос о допустимости прессовать изделие той или иной формы решается в каждом отдельном случае произвольно, без учета количественных закономерностей, лежащих в основе процесса уплотнения.

Следует отметить, что в литературе по металлокерамике теория прессования порошков разработана более полно, в частности это относится к изучению перепада давления и плотности по высоте прессуемых образцов. Однако интересные данные по этому вопросу [1, 2] не могут быть полностью применены к условиям прессования огнеупорных изделий, для которых характерны влажность и известная пластичность масс, сравнительно меньшее удельное давление.

Задачи настоящей статьи ограничиваются лишь постановкой этого вопроса, выводом одной из существенных закономерностей процесса прессования и описанием ее практической проверки на примере ряда шамотных масс полусухого прессования.

Еще в 1938 г. Баландин [3], анализируя процесс прессования, вывел следующее уравнение, связывающее давление, передаваемое на днище прессформы, с давлением пуансона:

$$P_n = P_0 l^{-K \frac{H}{R}}, \quad (1)$$

где  $P_0$  – давление у пуансона,  $P_n$  – давление на днище на расстоянии  $H$  от пуансона (в заключительный момент прессования),  $R$  – гидравлический радиус<sup>1</sup> сечения прессуемого изделия и  $K$  – коэффициент, зависящий от свойств массы и формы, т. е. от внутреннего трения в массе и ее трения о стенки прессформы.

Приведенное уравнение не вполне точно. Оно выведено теоретически рассмотрением усилий, действующих на бесконечно малый элементарный слой массы в момент завершения прессования (т. е. при равновесии), и последующим интегрированием.

В самом выводе делается допущение, что для каждого слоя боковое давление пропорционально давлению в направлении прессования. Некоторая неточность этого допущения, источники которой указаны в работе Бальшина [1], не препятствует, тем не менее, практическому использованию полученной экспоненциальной зависимости, которая должна рассматриваться как верная в первом приближении.

Для суждения о распределении плотности по высоте изделия необходимо знать не только закон распределения давления, но и функциональную зависимость между давлением и плотностью (пористостью) прессуемой массы. С этой целью можно воспользоваться формулой

$$E = a - b \lg P, \quad (2)$$

---

<sup>1</sup> Под гидравлическим радиусом сечения понимается удвоенное отношение площади сечения к периметру.



где  $E$  – истинная пористость спрессованного сырца,  $P$  – давление, приложенное к массе,  $a$ ,  $b$  – константы, зависящие от свойств массы для заданных условий прессования.

Отнеся уравнение (2) к пористости и давлению непосредственно у пуансона ( $P_0$  и  $E_0$ ), а затем к пористости и давлению на расстоянии  $H$  от пуансона ( $E_n$  и  $P_n$ ) получим:

$$E_0 = a - b \lg P_0 \quad (3)$$

и

$$E_n = a - b \lg P_n. \quad (4)$$

Подставляем в формулу (4) уравнение (1) и преобразуем ее:

$$E_n = a - b \lg(P_0 l^{(-KH/R)}) = a - b \lg P_0 + bK \frac{H}{R} \lg kl = E_0 + bK \frac{H}{R} \lg l.$$

Заменяя произведение постоянных величин  $bK \lg l$  на новую положительную величину  $C$ , получаем:

$$E_n = E_0 + C(H/R). \quad (5)$$

Принимая во внимание известную линейную зависимость между истинной пористостью и объемным весом для каждого заданного состава массы, легко показать, что изменение объемного веса в теле отпрессованного изделия подчиняется аналогичной формуле:

$$\gamma_n = \gamma_0 - C_1(H/R), \quad (6)$$

в которой  $\gamma_n$  и  $\gamma_0$  – соответственно объемный вес непосредственно у пуансона и на глубине  $H$ , а  $C_1 = Cd/100$  ( $d$  – средний удельный вес материала прессуемой массы). Рассмотрение полученных выражений (5) и (6) позволяет высказать следующие положения, весьма существенные для практики:

1) изменение величины плотности и пористости по высоте прессуемого тела постоянного сечения носит линейный характер;

2) изменение указанных величин по высоте образцов из одинаковых масс пропорционально отношению высоты к гидравлическому радиусу сечения ( $H/R$ ).

Помещаемый экспериментальный материал должен подтвердить приведенную зависимость и установить влияние некоторых технологических факторов на равномерность прессования массы по высоте.

### Экспериментальное исследование

Опыты производились с шамотными массами трех степеней отощения с содержанием 45, 65 и 85 % шамота из положской глины, со средним водопоглощением 6 % и, соответственно, 55, 35 и 15 % латненской глины.

Шамот просеивался через сито с отверстиями 0,5 мм, так как наличие крупных зерен и их выкрашивание могло бы снизить точность метода исследования, основанного на выпиливании пластинок из образцов. Помимо состава масс, частично изменялась их влажность.

Все массы перемешивались в постоянных условиях в мешалке для стандартных цементных растворов.

Прессование производилось в двух цилиндрических стальных формах диаметром 40 и 70 мм, по три варианта высоты образцов в каждой форме.

В первой форме высота образцов составляла 40, 80 и 120 мм, что отвечало значениям ( $H/R$ ), равным 2, 4 и 6.

Во второй форме – 35, 70 и 105 мм, что отвечало значениям ( $H/R$ ), равным 1, 2 и 3.

Прессование осуществлялось на 60-т гидравлическом прессе Амслера при одностороннем; давлении величиной 200, 600 и 1000 кг/см<sup>2</sup>.

Скорость нарастания давления при прессовании принята около 2 кг/см<sup>2</sup> в секунду.

Следует полагать, что при такой скорости прессования в прессуемой массе практически достигается равновесие для каждого

давления и что вряд ли может иметь место заметное дополнительное уплотнение массы за счет выдержки.

В связи с этим можно сослаться на данные Бережного [5], количественно исследовавшего роль времени прессования на уплотнение. Он указывает, что при выдержках свыше 10 – 15 сек. уже приобретает значение неспособность массы к дальнейшей деформации. Возможно, что увеличение давления прессования к концу процесса на  $50 \text{ кг/см}^2$  в течение 25 – 30 сек. приводит к тем же результатам, что и 10 – 15-секундная выдержка при конечном давлении.

Испытания плотности производились на образцах, высушенных при  $110^\circ$ , объемный вес определялся для отпрессованных целых образцов и для пластинок, выпиленных из таких же образцов.

Схема выпиливания пластинок толщиной 10 мм приведена на рис.

1.

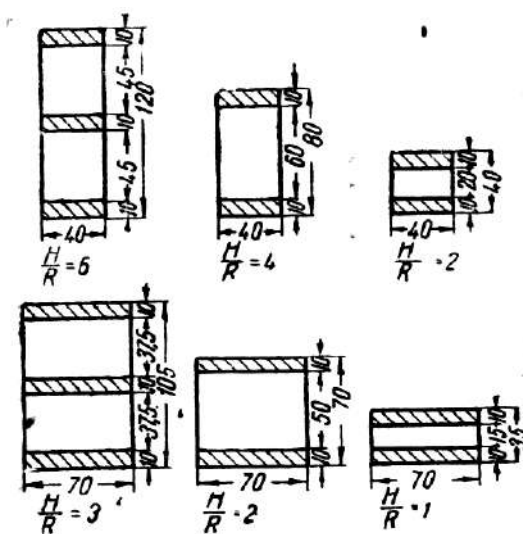


Рис. 1 Схема выпиливания пластинок для определения перепадов плотности

Объемный вес определялся путем гидростатического взвешивания образцов, покрытых тонкой парафиновой пленкой, после их

высушивания и охлаждения (в эксикаторе). Объем пленки не включался при определении объемного веса.

По объемному и удельному весу сырца рассчитывалась его истинная пористость, которая и приводится в рассматриваемых ниже табличных данных.

Основной экспериментальный материал, полученный в работе, сведен в табл. 1 и 2.

Для удобства рассмотрения часть материала представлена на диаграммах (рис. 2 – 9).

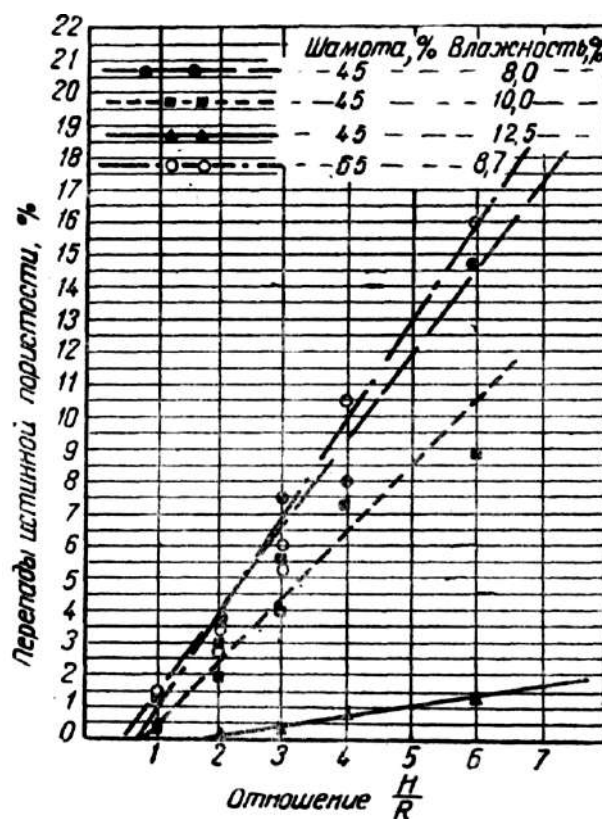


Рис. 2. Перепады пористости по высоте образца  
Давление –  $200 \text{ кг/см}^2$  Массы – 1, 1-а, 1-б и 2.

Рассмотрение этих материалов позволяет отметить следующее:

1. Зависимость между распределением плотности спрессованного материала по высоте (перепад плотности) и отношением ( $H/R$ ) соответствующих образцов носит линейный характер.

Однородная плотность спрессованных образцов обуславливается, главным образом, отношением  $(H/R)$ , а не размером высоты в пределах рассматриваемых величин. Это наглядно подтверждается, например, сравнением образцов  $H = 105, R = 35$  с образцами  $H = 80, R = 20$ .

Зависимость суммарной плотности целых спрессованных образцов от соответствующей им величины  $(H/R)$  так же имеет линейный характер.

2. При максимальной высоте образца и при отношении  $(H/R) = 6$  указанная зависимость нарушается. Такое отношение высоты изделий к их сечению заведомо практически неприемлемо при одностороннем прессовании.

3. Установленная линейная зависимость между распределением плотности сырца от величины  $(H/R)$ , в общем, подтверждает правильность полученных выше выражений (5) и (6) и, следовательно, исходных предпосылок, использованных для их вывода.

Из выражения (5) (если его представить в виде  $E_n - E_0 = C(H/R)$ ) следует, что все линейные графики перепадов пористости должны проходить через начало координат.

Таблица 1

№ массы	Содержание шамота, %	Влажность, %	Характеристика массы по влажности	Давление 200 кг/см <sup>2</sup>								Давление 600 кг/см <sup>2</sup>				Давление 1000 кг/см <sup>2</sup>					
				Истинная пористость у пуансона	Перепады пористости внутри образца							Истинная пористость у пуансона	Перепады пористости внутри образца			Истинная пористость у пуансона	Перепады пористости внутри образца				
					H=35 R=35 H/R=1	H=70 R=35 H/R=2	H=40 R=20 H/R=2	H=105 R=35 H/R=3	H=60 R=20 H/R <sup>**</sup> =3	H=80 R=20 H/R=4	H=120 R=20 H/R=6		H=40 R=20 H/R=2	H=60 R=20 H/R <sup>**</sup> =3	H=80 R=20 H/R=4		H=120 R=20 H/R=6	H=40 R=20 H/R=2	H=60 R=20 H/R <sup>**</sup> =3	H=80 R=20 H/R=4	H=120 R=20 H/R=6
1	45	8,0	Несколько сухая	25,0	-	-	3,6	-	7,5	8,0	14,7	21,0	0,6	3,8	4,5	10,5	-	-	-	-	-
1-а	45	10,0	нормальная	23,0-24,0	0,4	2,0	3,0	4,0	5,6	7,4	8,9	22,0	0,3	0,4	0,4	0,8	-	-	-	-	-
1-б	45	12,5	влажная	25,0	-	-	0,1	-	0,4	0,9	1,3	24,5	-	0,4	-	0,6	-	-	-	-	-
2	65	8,7	нормальная	24,0	1,5	3,4	2,7	6,0	5,3	10,5	16,0	22,0	0,4	1,5	2,2	5,7	-	-	-	-	-
3	85	7,1	-	27,0-28,0	2,1	3,5	3,5	8,0	6,5	8,7	12,4	24,0	2,8	5,8	7,9	12,9	20,0	3,7	6,6	9,4	16,4
3-а	85	8,7	влажная	25,0-26,0	0,9	4,7	4,3	6,6	6,0	8,1	11,9	21,0	3,8	5,4	6,7	11,4	20,0	1,9	-	4,7	6,7

\* Принимая во внимание, что пористость пластинки, прилегающей к пуансону, при одинаковом давлении почти не зависит от формы и размеров образца, в этой графе даются (с округлением) показатели, средние для всех образцов данной массы.

\*\* В этой графе даются перепады между верхом и серединой образца  $H = 120$ ,  $R = 20$ . Это отвечает высоте верхней половины образца 60 мм, т.е. фактически  $(H/R) = 3$ .

Таблица 2

№ массы	Содержание шамота, %	Влажность, %	Характеристика массы по влажности	Истинная пористость при давлении прессования = 200 кг/см <sup>2</sup>						Истинная пористость при давлении прессования = 600 кг/см <sup>2</sup>			Истинная пористость при давлении прессования = 1000 кг/см <sup>2</sup>		
				H=35 R=35 H/R=1	H=70 R=35 H/R=2	H=40 R=20 H/R=2	H=105 R=35 H/R=3	H=80 R=20 H/R=4	H=120 R=20 H/R=6	H=40 R=20 H/R=2	H=80 R=20 H/R=4	H=120 R=20 H/R=6	H=40 R=20 H/R=2	H=80 R=20 H/R=4	H=120 R=20 H/R=6
1	45	8,0	несколько сухая	-	-	26,2	-	28,5	31,7	21,0	21,8	24,4	-	-	-
1-а	45	10,0	нормальная	23,6	24,0	24,0	24,3	25,1	29,0	22,0	22,0	22,0	-	-	-
1-б	45	12,5	влажная	-	-	24,7	-	25,1	25,1	-	-	25,0	-	-	-
2	65	8,7	нормальная	23,4	24,2	25,3	26,2	27,6	29,9	10,5	22,3	22,3	-	-	-
3	85	7,1	-	28,2	28,9	29,3	29,8	31,3	34,9	24,5	12,9	28,9	21,0	23,6	26,9
3-а	85	8,7	влажная	29,5	26,6	26,6	27,4	28,9	30,5	21,9	11,4	24,8	20,6	21,3	22,2

В ряде случаев это положение наблюдается с достаточной точностью. Однако в других случаях точки пересечения графиков с осью абсцисс несколько смещены вправо от нулевой точки. Очевидно, причина заключается в том, что применяемая методика все же недостаточно точна для учета перепадов плотности, имеющих место на малой высоте.

4. Если исходить из заданной нормы перепада пористости, то для выбранных условий прессования легко установить допустимые значения отношения ( $H/R$ ).

Допуская, например, перепад пористости по высоте в 1,0 – 1,5 %, можно считать, что при отношении ( $H/R$ ) = 1, получается при испытанных вариантах удовлетворительно спрессованный сырец.

Уже при отношении ( $H/R$ ) = 2 удовлетворительные результаты достигаются далеко не во всех случаях, и даже при достаточной пластичности и влажности масс необходимо применение повышенных прессовых давлений.

Следует оговорить, что при изменении условий прессования (переход к быстрому сжатию на механических прессах, двустороннее давление, изменение формы сечения изделий и т. д.) значение допустимых величин ( $H/R$ ) потребует коррективов в ту или другую сторону. Однако для практики весьма существенно, что во всех случаях высота прессуемых изделий может быть повышена без всякого ущерба для пропрессовки, если одновременно линейные размеры сечения возрастают в той же пропорции.

Материалы исследования дают возможность оценить влияние некоторых технологических факторов (степень отощения и влажность масс) на равномерное уплотнение шамотных масс при прессовании.

Данные таблиц и рассмотрение графиков позволяют в отношении этих факторов отметить следующее:



а) Влажность массы. Как правило, повышение влажности масс снижает перепады плотности по высоте прессуемого изделия. Особенно заметно влияние влажности на величину давления при прессовании. Так, например, масса 1 пониженной влажности плохо прессуется даже при давлении  $600 \text{ кг/см}^2$ , тогда как эта масса при нормальной влажности (1-а) хорошо прессуется при этом давлении, а влажная масса (1-б) получается достаточно уплотненной уже при давлении  $200 \text{ кг/см}^2$ . Положительное влияние влажности масс на качество прессования может обуславливаться снижением перепада давления по высоте из-за меньшего коэффициента трения о стенки прессформы. Кроме этого влажная масса более текуча и уже при невысоких давлениях приближается к упругому, далее несжимаемому состоянию.

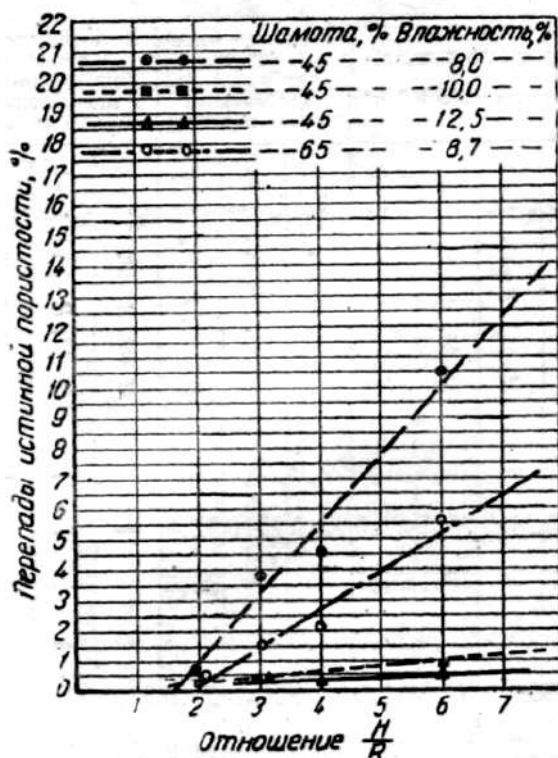


Рис. 3. Перепады пористости по высоте образца  
Давление –  $600 \text{ кг/см}^2$   
Массы – 1, 1-а, 1-б и 2.

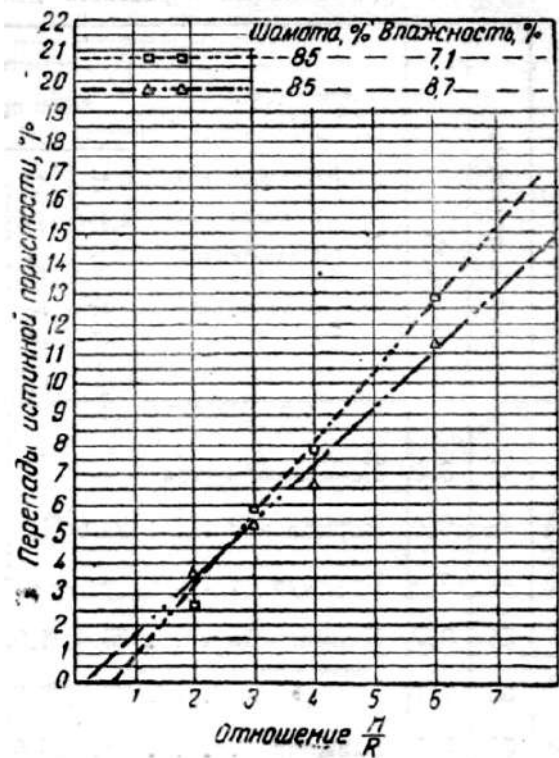


Рис. 4. Перепады пористости по высоте образца  
Давление –  $200 \text{ кг/см}^2$   
Массы – 3 и 3-а.

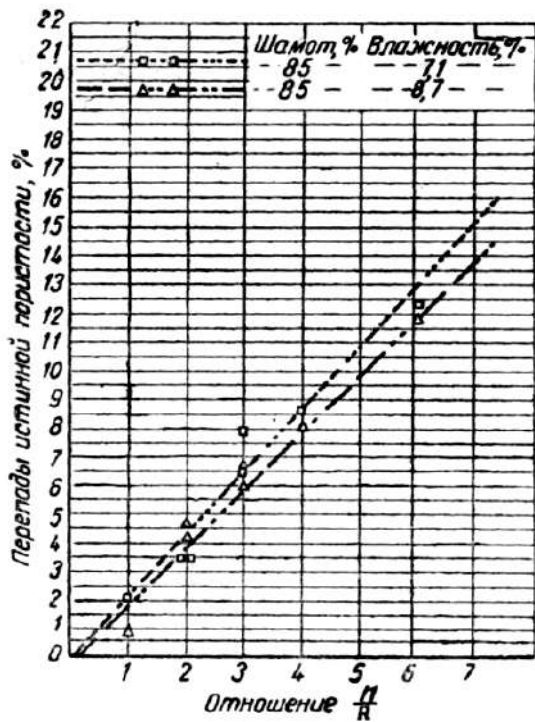


Рис. 5. Перепады пористости по высоте образца  
 Давление – 600 кг/см<sup>2</sup>  
 Массы – 3 и 3-а.

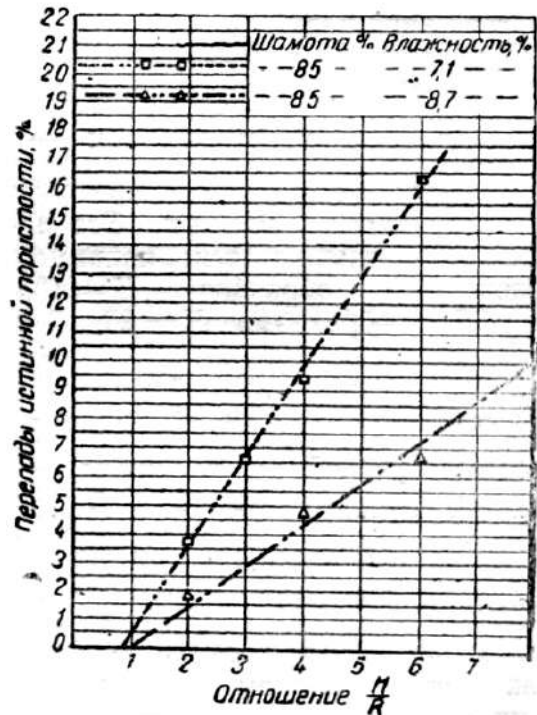


Рис. 6. Перепады пористости по высоте образца  
 Давление – 1000 кг/см<sup>2</sup>  
 Массы – 3 и 3-а.

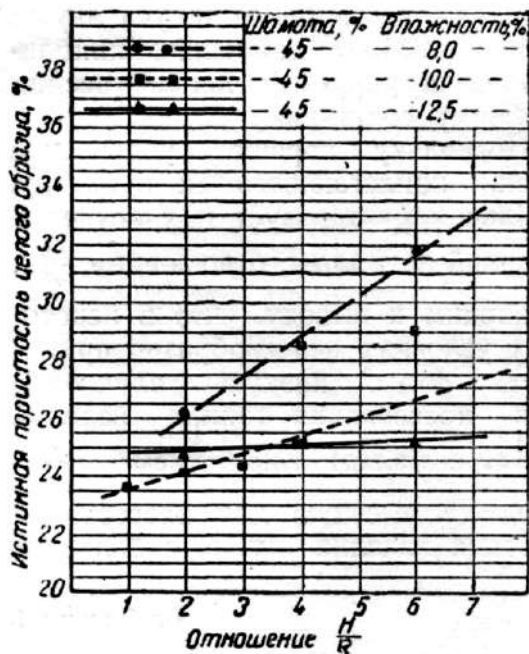


Рис. 7. Пористость целых образцов  
 Давление – 200 кг/см<sup>2</sup>  
 Массы – 1, 1-а и 1-б.

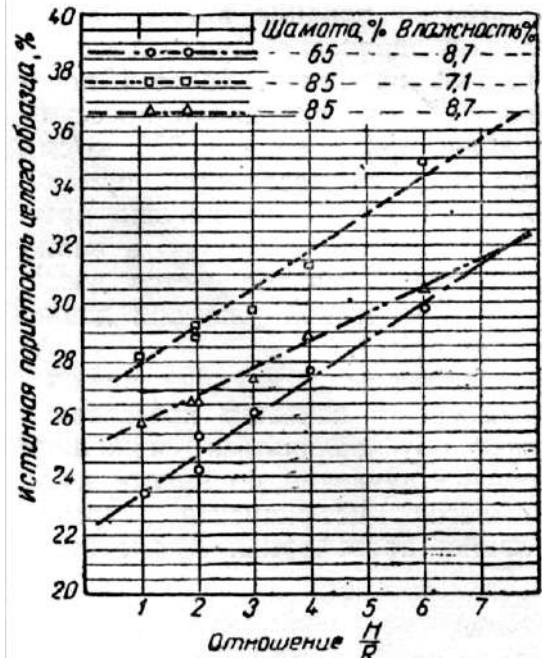


Рис. 8. Пористость целых образцов  
 Давление – 200 кг/см<sup>2</sup>  
 Массы – 2, 3 и 3-а.

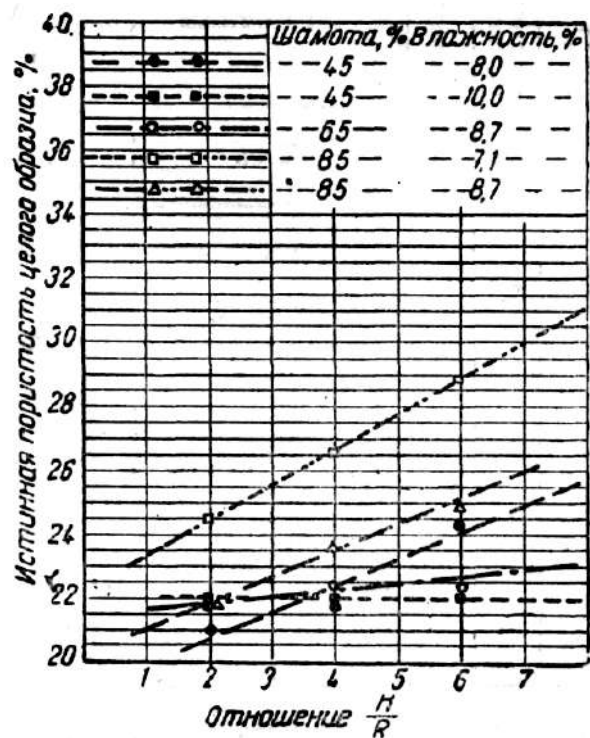


Рис. 9. Пористость целых образцов  
 Давление –  $600 \text{ кг/см}^2$  Массы – 1, 1-а, 2 и 3-а.

Поскольку хорошее уплотнение слоя, прилегающего к пуансону, вполне характеризует и уплотнение изделий с малым отношением ( $H/R$ ), приходим к выводу, что в некоторых условиях целесообразно применять более низкую влажность для прессования тонких изделий (т. е. с малым отношением ( $H/R$ )) и более высокую для прессования толстых изделий (т. е. с большим отношением ( $H/R$ )). Этот вывод подтверждается экспериментом, например, для случая прессования под давлением  $200 \text{ кг/см}^2$  масс 1-а и 1-б.

б) Степень отощения. С повышением степени отощения масс заметно ухудшается уплотнение их по высоте. Это видно, если сравнить три массы нормальной влажности (1-а, 2 и 3), спрессованные под давлением  $600 \text{ кг/см}^2$ .

Причину ухудшения степени уплотнения высокоотощенных масс следует искать в двух факторах. Возможно, что при высоком

содержании шамота потеря давления в прессуемом образце возрастает благодаря увеличению коэффициента трения о стенки прессформы.

Еще более существенным является, очевидно, более резкая зависимость между прессовым давлением и плотностью многошамотного сырца сравнительно с сырцом других составов.

Практический вывод заключается в том, что для достижения высокой плотности многошамотных масс требуется не только применение высоких давлений, но и строгое соблюдение отношения ( $H/R$ ).

В связи с этим явлением необходимо в дальнейшем изучить влияние природы и гранулометрии прессуемых непластичных материалов, а также добавок различных пластификаторов на распределение плотности.

Было также изучено послойное распределение плотности в обожженных образцах, изготовленных из массы № 2.

Чтобы охарактеризовать не только уплотнение, но и механические свойства обожженных образцов в зависимости от пропрессовки, распиловка их осуществлялась иначе, чем приведенная выше.

Образцы с величиной ( $H/R$ ) = 2 не распиливались, с величиной ( $H/R$ ) = 4 распиливались на два равновысоких, а образцы с ( $H/R$ ) = 6 – на три равновысоких цилиндра.

Полученные результаты показали, что при обжиге на  $1350^\circ$  усадка спрессованных образцов остается практически постоянной и не зависит от достигнутой степени уплотнения сырца.

Равенство усадки верхней и нижней частей образца привело к тому, что в обожженных образцах сохранились установленные выше закономерности распределения по высоте объемного веса и пористости.

Сказанное подтверждается данными табл. 3. Из таблицы следует также, что при давлении  $600 \text{ кг/см}^2$  получаются малые различия в

послойной пористости (в пределах 1 – 2 %) и сопротивлении образцов сжатию.

Таблица 3

Давление прессования, $\text{кг/см}^2$	Высота исходного образца, $\text{мм}$	Отношение Н/В	Часть образца, взятая для испытания	Свойства высушенного сырца		Свойства образца, обожженного при $1350^\circ\text{C}$		
				Объемный вес, $\text{г/см}^3$	Истинная пористость, %	Объемный вес, $\text{г/см}^3$	Объемная пористость, %	Сопротивление сжатию, $\text{кг/см}^2$
200	40	2	Весь	2,00	24,6	2,00	24,4	302
	80	4	Верхняя половина	1,98	25,3	2,00	23,8	315
			Нижняя половина	1,84	30,6	1,84	30,0	169
	120	6	Верхняя треть	2,01	24,2	2,00	24,4	288
			Средняя треть	1,86	29,8	1,86	29,8	190
			Нижняя треть	1,73	34,7	1,72	35,0	75
600	40	2	Весь	2,07	21,9	2,08	20,8	373
	80	4	Верхняя половина	2,09	21,2	2,09	20,7	418
			Нижняя половина	2,08	21,5	2,07	21,1	396
	120	6	Верхняя треть	2,09	21,2	2,08	20,2	390
			Средняя треть	2,07	21,9	2,07	20,5	373
			Нижняя треть	2,04	23,0	2,05	21,9	363

При прессовании высоких образцов под давлением  $200 \text{ кг/см}^2$  получается резкое снижение прочности слоев, удаленных от пуансона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ю. Бальшин. Порошковое металловедение. Metallurgizdat. 1948.
2. А. Г. Самойлов. О прессовании горошков в производстве металлокерамических твердых сплавов. Цветные металлы, 1946, № 4.
3. П. П. Баландин. К вопросу о расчете процесса прессования. Огнеупоры, 1938.
4. А. С. Бережной. О зависимости между давлением прессования и пористостью огнеупорных изделий. Огнеупоры, 1947, № 3.
5. А. С. Бережной. К теории прессования огнеупорных изделий из непластичных масс. Огнеупоры, 1947, № 7.

Докт. техн. наук проф. Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ и канд. техн. наук  
Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

## **ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ СИНТЕЗА МУЛЛИТА**

Результаты исследовательских лабораторных работ кафедры керамики и огнеупоров МХТИ им. Менделеева, посвященных технологии высокоглиноземистых многошамотных огнеупоров с применением технической окиси алюминия, уже (были опубликованы на страницах журнала «Огнеупоры» [1]. В этих работах была экспериментально обоснована определенная технологическая схема изготовления изделий, содержащих до 60 %  $Al_2O_3$ .

Схема эта требовала проверки в условиях выпуска опытной партии на производственном оборудовании. Следует отметить, что другие опубликованные материалы (Крушель [2], Глебова, Карклита и др. [3]) по применению технического глинозема в производственных массах не могут рассматриваться как замена такой проверки, ввиду того, что в обоих случаях можно констатировать лишь совпадение отдельных элементов технологии, но отнюдь не воспроизводство разработанной в МХТИ схемы, которую мы считаем наиболее рациональной для синтетических изделий типа «силлиманитовых».

Результаты лабораторных исследований позволили наметить следующие основные параметры технологического процесса для огнеупоров, содержащих около 60 %  $Al_2O_3$  в изделиях<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup> Отдельные приводимые значения составов и температур обжига, полученные при изготовлении синтетического брикета на основе латненской глины, могут потребовать некоторых коррективов в случае использования сырья других месторождений.

1. Мокрый помол технического глинозема в периодически действующей шаровой мельнице до высокой степени дисперсности (средний размер частиц порядка 10 – 15  $\mu$ ).

2. Составление синтетической брикетной массы из огнеупорной глины (около 60 %) и мокромолотого глинозема (около 40 %) и последующая формовка брикета. Для составления брикетной массы указывалось два варианта:

а) сливание и перемешивание суспензии глинозема и глиняного шликера, с последующим удалением избытка влаги до получения формуемого теста;

б) замачивание глиняного порошка несколько разбавленной суспензией глинозема с одновременной и последующей проминкой массы (второй, более простой, способ практически мало уступает первому в отношении качества брикета).

3. Обжиг подсушенных брикетов до спекшегося состояния (водопоглощение до 2 %), что требует температуры около 1550° и выдержки 1 – 2 часа.

4. Измельчение муллитизированного брикета до гранулометрического состава, отвечающего нормальному соотношению фракций, принимаемому для производства многошамотных изделий.

5. Составление многошамотной массы по обычной рецептуре (т. е. при содержании связки 15 %), ее последующая обработка и оформление при помощи нормальных методов прессования (или трамбования), применяемых для указанных целей.

6. Обжиг изделий при температуре 1450°, что, учитывая полноту предварительного спекания муллитизированного брикета, было признано достаточным для придания необходимого постоянства объему и рабочим свойствам материала.



Сопоставление в лабораторной работе физико-механических свойств и температур размягчения ряда масс с различным содержанием глинозема определенно указывало на возможность применения такой технологии. Однако выявленные показатели изготовленного огнеупорного материала не могли рассматриваться как окончательно установленные для производственного процесса и требовали внесения поправок.

Все технологические операции при выпуске небольшой опытной партии высокоглиноземистых кирпичей были осуществлены на производственном оборудовании Опытного завода НИИ Стройкерамики. Обжиг брикета и отпрессованного сырца был произведен в лабораторном горне МХТИ им. Менделеева.

Химические анализы сырых материалов, использованных для выпуска опытной партии, даны в табл. 1.

Технический глинозем был подвергнут мокрому помолу в шаровой мельнице, футерованной фарфоровыми плитками. В качестве мелющих тел была использована кремневая галька. Продолжительность помола составила 40 час. В течение помола в суспензию добавлялась вода, причем конечная влажность суспензии составляла 46 %. Большинство частиц в измельченном материале характеризовалось размерами менее 10 – 15  $\mu$  в поперечнике.

Измельченная латненская глина распускалась в пропеллерной мешалке емкостью 0,4 м<sup>3</sup> в течение 1 часа. Влажность полученного шликера составляла 56 %.

Брикетная масса была составлена из 58,5 % глины и 41,5 % глинозема (считая на вес сухих компонентов), что соответствует содержанию 64 %  $Al_2O_3 + TiO_2$  в прокаленном веществе брикета.

После перемешивания в течение 30 – 40 мин. в пропеллерной мешалке масса, составленная из темно-серой глиняной и белой

глиноземной суспензии, уже имела равномерную окраску. Перемешивание проводилось в течение 2 час.

При обезвоживании смешанного шликера на фильтрпрессе не удалось получить коржей нормальной толщины и консистенции, ввиду высокой дисперсности и «жирности» массы. Подвяленные коржи были пропущены через ленточный пресс, нарезаны на брикеты размером 110 × 75 × 50 мм и высушены до влажности около 3 %.

Обжиг брикетов производился в лабораторном горне на жидком топливе с продолжительностью подъема температуры 14 часов и 2-часовой выдержкой при 1570 – 1580°. Хорошая подсушка брикета и относительно медленный подъем температуры в начальной стадии обжига (не быстрее 70 – 100° в час до температуры 600°) позволили полностью избежать сильного растрескивания и разрушения брикета.

Таблица 1

Наименование материалов	Химический состав, %							Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на прокаленное вещество, %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	П.п.п.	сумма	
Глина латненская ЛТ-1	37,42	48,04	1,28	0,40	0,15	12,87	99,86	42,8
Технический глинозем*	88,86	7,96	0,24	следы	0,14	2,87	100,07	91,4

\* Химический состав глинозема дан после мокрого помола в мельнице с кремневыми мелющими телами.

Обожженный брикет характеризовался ровной светло-серой окраской, спекшимся изломом, значительной твердостью, водопоглощением 0,5 – 2,0 % и объемным весом 2,56 – 2,63 г/см<sup>3</sup>. После дробления на щековой дробилке он измельчался на бегунах периодического действия с гранитным подом и кадками. Измельченный материал после просева через сито с квадратными ячейками размером 2,5 мм имел следующий зерновой состав:

Фракция, мм	Содержание, %
> 2	9
0,5 – 2	36,5
0,2 – 0,5	20
0,1 – 0,2	13,5
< 0,1	21

Многошамотная масса составлялась на связке из 15 % латненской глины. В том числе 6 % глины было введено в виде шликера с содержанием 1 % жидкого стекла (по отношению к весу сухой глины) и влажностью 52 %, а остальные 9 % — в виде порошка с размером частиц менее 0,8 мм.

Переработка массы производилась на тех же бегунах, что и помол шамота, и длилась 10 – 12 *мин.* Следует отметить сравнительно небольшой вес катков – 500 *кг* (вместо обычных для смесительных бегунов 2000 – 3000 *кг*), так как этот фактор может заметно изменять степень уплотнения массы. Проверка домола шамота при бегунной обработке массы показала рост содержания мелкой фракции на 4 %. Следует отметить, что обработанная масса оказалась несколько переувлажненной (влажность 7,3 %, вместо 5,0 – 6,0 %, обычных для подобных многошамотных масс).

Прессование производилось на вертикальном рычажном прессе СССРМ в двух средних коробках в виде кирпичей нормального размера. Пресс работал с завышенной скоростью – 14 ударов в минуту.

Засыпка массы в коробки производилась по весу в количестве 4,5 *кг*. В момент прессования показания амперметра достигали 75 – 80 *а*, что лежит значительно ниже допустимой нагрузки пресса с мотором 30 *кв*. От повышения прессового давления пришлось отказаться, так как это вызывало трещины расслаивания.

После естественной сушки сырец был подвергнут обжигу при 1450° с выдержкой при этой температуре в течение 1,5 *час*.

Обожженный кирпич имеет светло-желтую окраску и плотную макроструктуру, типичную для хорошего многошамотного огнеупора. Излом кирпича большей частью проходит по зернам, обнаруживая их светло-серую окраску и фарфоровидный характер.

Характеристика микроструктуры материала<sup>2</sup> в основном сводится к следующему. В прозрачных шлифах основное поле зрения занято угловатыми обломками шамота. Обломки переполнены игольчатыми кристалликами муллита размерами от мельчайших до 0,005 – 0,010 мм шириной и 0,04 – 0,05 мм длиной. В незначительном количестве в зернах встречаются псевдоморфозы по сферолитам глинозема диаметром до 0,02 – 0,03 мм.

В иммерсионных препаратах обломки представляют тонкоагрегатную массу с тесным прорастанием кристаллов муллита в бесцветном стекле. Суммарное N агрегатов близко к 1,620 (от 1,602 до 1,655), что указывает на высокую степень муллитизации. Содержание весьма сильно преломляющих зернышек с  $N > 1,700$ , которые должны рассматриваться как корунд, незначительно. Это указывает на большую полноту химического взаимодействия частиц введенного в брикет глинозема с обожженным глинистым веществом. Крупные обломки цементируются обожженной огнеупорной глиной с мелкими фракциями высокоглиноземистого брикета, причем темно-серые собственно глинистые прослойки выглядят, в отличие от муллитового наполнителя, изотропными.

---

<sup>2</sup> Исследовалась кандидатом геолого-минералогических наук доцентом Б. В. Ивановым.

Показатели основных свойств опытного кирпича в сопоставлении с показателями лабораторной массы № 65<sup>3</sup> аналогичного состава и температуры обжига приведены в табл. № 2.

Таблица 2

Наименование материала	Расчетное содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Усадка в обжиге, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Сопротивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>	Коэффициент истирания, г/100 см <sup>2</sup>	Коэффициент газопроницаемости, л. м	Деформация под нагрузкой при высоких температурах			
								м <sup>2</sup> ч. мм вод. ст.	Начало размягчения	4%-ное сжатие	10%-ное сжатие
							Лабораторная масса №65	60,0	0,5	2,32	19,8
Опытный высокоглиноземистый кирпич	61,7*	0,7	2,31	17,8	521	4	1,91	1480	1570	1670	1690**

\* Для производственной массы содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указано в сумме TiO<sub>2</sub>.

\*\* Испытание на деформацию сопровождается срезом вскоре после 20%-ного сжатия, что объясняет несколько пониженную температуру конца размягчения.

Из табл. 2 видно, что результаты испытаний кирпича, выпущенного на производственном оборудовании, весьма близко совпадают с показателями аналогичной лабораторной массы. Пористость кирпича лежит при этом даже несколько ниже. Это указывает, между прочим, что выбранные ранее условные параметры

<sup>3</sup> Разница между сравниваемыми массами заключается в использовании в качестве связки латненской глины в полупроизводственных опытах вместо часов-ярской в лабораторных.

изготовления лабораторной массы отнюдь не преувеличивают степени уплотнения отпрессованного кирпича (т. е. повышение давления до 600 кг/см<sup>2</sup> едва может компенсировать замену бегунной обработки массы менее совершенной обработкой в мешалке).

Заметное снижение механической прочности опытного кирпича следует, возможно, приписать несколько более крупной гранулометрии шамота, замене связки из часов-ярской глины связкой из латненской, а также различиями в условиях испытания (т. е. раздавливания вытесанных кубиков вместо ненарушенных целых образцов, отпрессованные в виде цилиндров). Однако абсолютные цифры сопротивления сжатию остаются высокими.

Близкое совпадение показателей сопротивления истиранию и газопроницаемости лабораторных образцов и опытных кирпичей говорит об аналогичных особенностях структуры обоих материалов. Причина исключительно высокого сопротивления истиранию, в несколько раз превышающего соответствующий показатель хорошего доменного припаса, заключается, несомненно, в высокой прочности и твердости зерен синтетического шамота, представляющего спекшийся сросток муллита.

Лишь температура полного размягчения под нагрузкой опытного кирпича в известной мере уступает предыдущим лабораторным данным.

Помимо перечисленных показателей, сравнимых с лабораторными данными, опытный кирпич был охарактеризован по дополнительной усадке, термической стойкости и шлакоустойчивости.

Определение дополнительной усадки кирпича дало следующие результаты:

Температура, °С	Линейная усадка, %
1400 (выдержка 2 часа)	0
1600	0,4
1650 – 1680	0,8

Учитывая, что огнеупорные свойства данного материала отвечают пределу устойчивой службы, лежащему около 1600°, его показатели постоянства объема являются исключительно высокими. При 1650 – 1680° сокращение размеров оказывается даже ниже, чем у обычных корундовых изделий в аналогичных условиях, что противоречит установившимся представлениям об относительной характеристике постоянства объема огнеупоров на основе корунда и на основе гидратов глинозема. Несомненно, что столь высокий результат, достигаемый при невысокой температуре обжига продукции, целиком предопределяется выбранными условиями синтеза муллитового шамота из тонкодисперсных тесно перемешанных компонентов и его предварительным спеканием, основанным на завершении кристаллизации.

Испытание термической стойкости по ОСТ 3267 – IV дало следующие результаты:

Начало разрушения – в среднем на 11-й теплосмене; потеря веса после 25 смен – в среднем 14 % (после 25 теплосмен ни один из кирпичей не дал потери веса в 20 % и дальнейшее испытание было прекращено).

В основе высокой термостойкости высокоглиноземистого огнеупора, по-видимому, лежит пониженное содержание в нем стекловидного вещества. В связи с этим зерна муллитизированного наполнителя находятся при обжиге в менее размягченном состоянии, меньше «свариваются» между собой и с глиняной связкой, сохраняя в большей мере зернистый характер черепка, чем, например, у доменного

многошамотного кирпича, обжигаемого при 1400 – 1420°. Это различие, оказывающее большое влияние на термическую стойкость, хорошо заметно в изломе сравниваемых материалов.

Определение шлакоустойчивости двух опытных кирпичей, в сравнении с двумя образцами других огнеупоров было произведено стандартным методом (согласно ОСТ 3270) в Ленинградском институте огнеупоров.

Показатели шлакоразъедания по потере объема оказались следующими:

Нормальный шамотный кирпич Семилукского завода – 55  $см^3$  потери объема.

Каолиновый многошамотный кирпич для вращающихся цементных печей (изготовления завода НИИ Стройкерамики) – 18  $см^3$  потери объема.

Опытные высокоглиноземистые кирпичи:

1-й образец – 36  $см^3$  потери объема

2-й – 30  $см^3$

Среднее из двух – 33  $см^3$ .

Несмотря на условность приведенных цифр, эти данные указывают на повышенную шлакоустойчивость опытных высокоглиноземистых кирпичей. Визуальное наблюдение так же подтверждает меньшую глубину борозд, разъеденных шлаком на их вертикально стоявших гранях и большее загустевание шлака на торцевых гранях.

В целом полученные результаты позволяют говорить об известном положительном влиянии увеличения содержания  $Al_2O_3$  на шлакоустойчивость огнеупоров, при условии сохранения близкой структуры черепка.



Из приведенного обзора свойств синтетического высокоглиноземистого кирпича видно, что изготовление его на производственном оборудовании полностью подтверждает возможность получения высококачественных огнеупоров по схеме, разработанной на основе лабораторных исследований МХТИ им. Менделеева.

Одной из основных особенностей схемы является умеренная температура обжига, гарантирующая от опасности какой-либо деформации изделий в производственной садке. Очевидно, что обжиг при 1450° для массы, имеющей температуру начала размягчения около 1500°, совершенно безопасен, так как, например, доменный припас на часов-ярской связке обжигается в производстве без повышения выхода брака при температуре 1400°, равной температуре его начала деформации, и лишь более высокий обжиг уже вызывает массовый брак по деформации. Это обстоятельство имеет большое значение для возможности практического применения рассматриваемого метода производства.

Следует считать, что полученные высокие показатели физико-механических свойств опытного кирпича отнюдь не являются предельными и могут быть дополнительно улучшены за счет переработки массы на более тяжелых смесительных бегунах и за счет повышения давления при прессовании на механическом прессе (при условии уменьшения числа ударов пресса и максимально, допустимой засыпки коробок).

Необходимо отметить, что до последнего времени трудность получения постоянства объема изделий рассматривалась как основное техническое препятствие к использованию в огнеупорной промышленности не только технического глинозема, но и различных природных гидратов глинозема (бокситы, диаспоровые породы).

Достигнутое эффективное решение этого вопроса для технического глинозема применимо в равной мере и к природным гидратам удовлетворительной степени чистоты. При достаточной диспергации этих материалов и однородности синтетической массы их взаимодействие с глинистым веществом, сопровождаемое образованием и последующей рекристаллизацией муллита, должно протекать совершенно аналогичным образом, независимо от выбора исходного гидрата.

Очевидно также, что и требования, предъявляемые к искусственному глинозему для нужд огнеупорной промышленности, могут резко отличаться от жестких технических условий алюминиевой промышленности. Технология получения глинозема может быть упрощена на основе допустимости повышения содержания в нем  $\text{SiO}_2$  (вплоть до 10 – 20% и даже более), содержания окислов железа (до 1,5 – 2,0 %). Безусловно целесообразны были бы и такие изменения технологии глинозема, которые ведут к осаждению более дисперсного гидрата, а также устранение его кальцинации.

Для организации регулярного производства высокоглиноземистых огнеупоров с использованием искусственных или естественных гидратов окиси алюминия может быть предложена конкретная технологическая схема, рационально претворяющая в жизнь все элементы разработанного технологического процесса. При значительных масштабах производства обезвоживание синтетического шликера на фильтр-прессах было бы весьма затруднительным. В этом случае целесообразно поставить для обжига муллитового шамота высокотемпературную вращающуюся печь, питаемую непосредственно смешанным шликером (шламом). Тогда схема изготовления высокоглиноземистого шамота сведется к следующей схеме (см. стр. 64, *Огнеупоры, 1949, № 2 – прим. сост.*).

Дальнейшая часть производственной схемы не должна отличаться от схемы изготовления обычных многошамотных огнеупоров (за исключением необходимости повышения температуры обжига до 1450°). Это означает целесообразность применения пневматического трамбования в производстве высокоглиноземистых фасонных изделий сложной формы или крупного размера, возможность подбора гранулометрии шамота, обеспечивающей максимальную плотность укладки и повышение плотности черепка, применимость органических клеящих добавок для увеличения транспортабельности сырца и т. д.

Полученная характеристика технических показателей высокоглиноземистого огнеупора позволяет также наметить некоторые области его возможного применения. Среди них можно назвать:

изделия для домен, работающих на кислородном дутье;

изделия для футеровки некоторых специальных электропечей для переплавки стали и чугуна;

кирпич для верхней части насадок регенераторов мартеновских печей;

пробки и стаканы для разлива некоторых специальных сталей;

высококачественный стеклоприпас;

кирпич для кладки высокотемпературных периодических печей и зоны обжига туннельных печей для огнеупорно-керамической промышленности;

кирпич для футеровки зоны спекания цементного клинкера вращающихся печей средней напряженности и переходных зон высоконапряженных печей.

В зависимости от выбора той или иной области применения изделий, а также сырья для их производства, могут потребоваться коррективы в задаваемом содержании  $Al_2O_3$ , рецептуре изделий, гранулометрии шамота и т. д. Однако принципиальная схема

производства высокоглиноземистых огнеупоров с использованием гидратов глинозема, превращаемых в синтетический муллитовый брикет, должна, по-видимому, оставаться постоянной в своих наиболее существенных чертах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. К технологии высокоглиноземистых огнеупоров с применением технической окиси алюминия. Огнеупоры, № 6 и № 12, 1947.
2. Л. Е. Крушель. Технология высокоглиноземистых огнеупоров для нагревательных печей трубосварочного производства. Огнеупоры, № 2, 1947.
3. С. В. Глебов, А. К. Карклит, И. А. Савкевич, Р. С. Мильшенко. Доменный кирпич повышенного качества на Семилукском шамотном заводе. Огнеупоры, № 4, 1947.
4. С. В. Глебов и А. К. Карклит. Прессованный многошамот. Труды ВИОК, вып. XIX, 1940.

Докт. техн. наук проф. Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ и канд. техн наук  
Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Менделеева)

## **СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ И «КРИСТАЛЛОКЕРАМИКА» ПРОФ. И. И. КИТАЙГОРОДСКОГО**

В журнале «Стекло и керамика» [1] опубликована новая статья И. И. Китайгородского, в которой автор вновь стремится доказать преимущества защищаемых им теорий и методов в производстве высокоогнеупорных материалов.

При этом он формулирует и ряд новых положений, заметно отличающихся от его предыдущих высказываний.

При рассмотрении дискутируемого вопроса в настоящей статье мы учитываем наряду с опубликованными ранее материалами (т. е. работами И. И. Китайгородского и статьями ряда участников дискуссии в журнале «Огнеупоры») также эти новые положения и, кроме того, некоторые высказывания И. И. Китайгородского из статьи, публикуемой в настоящем номере журнала.

### I

Проф. И.И. Китайгородский соглашается, что предложенный им термин «стеклоцементная керамика» неудачен, и выдвигает взамен этого термин «кристаллокерамика» (или «структурная кристаллокерамика»), который в основном и применяет в дальнейшем.

Целесообразность перехода на новый термин И. И. Китайгородский объясняет как будто лишь неудачностью старого термина и стремится представить дело таким образом, что изменение терминологии не связывается с изменением предыдущих теоретических

высказываний по существу. Однако нетрудно заметить, что в действительности дело обстоит не так.

В некоторых из предыдущих статей при рассмотрении метода подчеркивались, в первую очередь, высокие механические свойства тонких стеклянных нитей и пленок и специально доказывалась при помощи элементарного расчета малая толщина пленок, образующихся в синтезируемом стеклоцементном черепке.

В одной из статей [2] принципиальный раздел «Основы стеклоцементной керамики» И.И. Китайгородский начинает словами: «Мысль о применении тончайших пленок для сцепления кристаллических тел возникла у нас в результате исследований механических свойств тончайших нитей и пленок стекла», а затем на протяжении всего раздела подробно разбирает эти свойства, их значение, адгезию пленок и т. д.

Между тем, в последней статье И. И. Китайгородский отмечает как ошибку, что «новый принцип в керамической технологии был назван не по ведущему признаку, а по второстепенному», т. е. по цементирующим свойствам пленок стекла.

Теперь И. И. Китайгородский не делает более упора на вопросе об особых свойствах якобы образующихся тончайших пленок стекла, так как этот вопрос справедливо подвергся обоснованной критике не только в статьях В. В. Гончарова, С. Г. Туманова и П. С. Мамыкина, но и в статьях других участников дискуссии. Кроме того, он даже соглашается на возможность замены вводимого в массу стекла стеклообразующими минералами.

Таким образом, отказ от термина «стеклоцементная керамика» связывается и с отказом от положений, подчеркивающих решающую роль высоких механических свойств «стеклоцемента», вводимого в массы в готовом виде и присутствующего в «новых материалах» якобы в

виде особо тонких пленок, придающих изделию особо высокие свойства.

Следует, однако, отметить, что вводимый теперь И. И. Китайгородским термин «кристаллокерамика» ни в коем случае не отвечает характеру проводившихся им экспериментальных работ. Этот термин нужно, казалось бы, понимать как определение нацело-кристаллических керамических материалов.

Так понимал его, очевидно, и И. И. Китайгородский, писавший в 1946 г. [3]: «В отдельных случаях можно применять такой состав стеклоцементной связки, который обеспечит кристаллизацию стекловидной пленки. Такой керамический материал будет практически лишен стекловидной фазы, и мы назовем его кристаллокерамикой».

Независимо от того или иного отношения к предлагаемому методу получения нацело-кристаллического черепка, такое конкретное понимание самого термина «кристаллокерамика» можно было бы признать допустимым. Однако ни в одной из опубликованных работ И. И. Китайгородского не описан ввод стекла, подвергавшегося полной или частичной кристаллизации, и не сообщается о попытках достижения такой кристаллизации.

Напротив, термин «кристаллокерамика» отнесен задним числом ко всему предложенному им «новому направлению» в керамической технологии.

Следовательно, «кристаллокерамика», заменившая «стеклоцементную керамику», охватывает экспериментирование и с такими массами, в которые вводилось 10 – 20 % тех или иных промышленных стекол, в том числе даже с массами, где оконное стекло вводилось в качестве добавки к смеси глины и песка [4].

Термин «кристаллокерамика» следует, очевидно, отнести и к недавней (1949 г.) работе инж. Н. Ф. Козинского [5], в которой автор,

ссылаясь на идеи И. И. Китайгородского, вводит добавки до 10 % оконного стекла в доменные многослоистые изделия с целью повышения их плотности и прочности.

Мы остановились на вопросе о терминах потому, что за отсутствием выдержанной терминологии скрывается, как это нередко бывает в науке, неопределенность самих понятий.

Далее мы постараемся, не затрагивая больше вопросов терминологии, рассмотреть некоторые особенности «кристаллокерамики» с учетом той их интерпретации, которая дается в упомянутых последних статьях автора нового метода.

## II

Одной из основных черт всех опубликованных статей И. И. Китайгородского, посвященных «новому направлению» в керамической технологии, является весьма неконкретный характер высказываемых им взглядов. Эта неконкретность относится, прежде всего, к определению самой сущности предлагаемого метода.

Из многочисленных примеров такого рода высказываний мы постараемся использовать здесь и ниже главным образом те, которые даются в последней работе И.И. Китайгородского [1]. Так, И. И. Китайгородский пишет, что следует «новое направление в керамической технологии, в которой акцентируется роль структуры фазового состава, и в первую очередь структуры кристаллической фазы, именовать структурной кристаллокерамикой.

Технология кристаллокерамики есть комплекс практических приемов по реализации нового метода изготовления керамических изделий, а не рецептурное предложение.

Кристаллокерамика отрицает рецептурные решения только на основе соотношения сырых материалов...



Конечные свойства материалов определяются, главным образом, свойствами кристаллической фазы.

Стекловидная фаза, которая обязательно участвует в создании керамического тела, может быть образована либо в процессе спекания материала, либо задана в шихту в виде стекольного порошка строго определенного состава или в виде минералов и смесей, образующих в процессе спекания стеклофазу также строго определенного состава».

Определяющее влияние кристаллической фазы (если она является действительно преобладающей) на свойства черепка хорошо известно керамикам и ни у кого не вызывает сомнений.

Известно также, что как в тонкой керамике (производство фарфора), так и в производстве некоторых огнеупоров (динас) необходимо вводить в шихту «минералы и смеси», образующие стеклофазу «определенного состава».

Если искусственное создание жидкой фазы не применяется в производстве большинства других огнеупоров, то это объясняется значительным и достаточным для спекания содержанием плавней в используемом исходном сырье (глины, каолин, магнезит и др.). В этих случаях нас чаще беспокоит не недостаток жидкой фазы в черепке, а наоборот – снижение его огнеупорных свойств под влиянием содержащихся плавней.

Если учесть элементарный характер отмеченных здесь общеизвестных положений, то при внимательном рассмотрении выписанной длинной цитаты можно лишь понять, что И. И. Китайгородский не настаивает более (как это он делал ранее) на необходимости связывания готового минерального зерна только готовой стекловидной фазой, а допускает по сути дела те же технологические приемы и реакции в обжиге, что и «старая керамика». При этом «акцентирование роли структуры фазового состава», по-видимому,

является той главной «конкретной» особенностью нового принципа, которая, по мнению И. И. Китайгородского, позволяет достигнуть при его помощи особо высоких технических результатов.

Мы, однако, не можем считать такое «акцентирование» сколько-нибудь новым вкладом в керамическую технологию, тем более, что в ходе дискуссии П. С. Мамыкин уже показал, насколько широко использует современная огнеупорная промышленность методы регулирования (а не «акцентирования») фазового состава черепка.

Высказывания И. И. Китайгородского по отдельным вопросам теории «нового принципа», как правило, также неконкретны.

Автор в большинстве случаев даже не пытается подкрепить высказанные им теоретические положения опытными данными, причем самый характер многих высказанных положений не позволяет определить: в чем именно могла бы заключаться их проверка, т. е. их подтверждение или опровержение.

В последней статье И. И. Китайгородского при рассмотрении принципиальной стороны кристаллокерамического метода высказано особенно много подобных теоретических положений.

Так, например, в п. 4 говорится, что «химический состав стекловидных порошков либо минералов, либо смесей, намечаемых в качестве стеклоцементирующей связки, должен быть решен путем сближения кристаллохимических структур минеральной и стекловидной составляющей», после чего в следующих пунктах кратко излагаются некоторые кристаллохимические представления и отмечается, что при выборе связки следует учитывать возможность изоморфного замещения в структуре связывающих стекол одних катионов другими, допустимость изменения кислородно-катионного отношения и т. д.

Вряд ли стоит рассматривать эти и другие подобные положения И. И. Китайгородского по существу. Однако необходимо отметить

следующее: 1) они никак не обосновываются даже теоретически, а лишь провозглашаются автором; 2) автор не приводит каких-либо экспериментов для их подтверждения и даже не сообщает о наличии таких экспериментов; 3) имеющиеся в нашем распоряжении данные указывают, что не только в предыдущих, известных читателю работах в области огнеупоров, но и в последних работах, выполненных под руководством И. И. Китайгородского (в Лаборатории огнеупоров Института стекла, законченной в 1949 г.), продолжается использование, главным образом, боя оконного стекла в качестве стеклосвязки для высокоглиноземистых огнеупоров.

Эти работы сосредоточены на разрешении вопросов о количестве оконного стекла, необходимого для спекания (9; 7; 5 или 3 % стекла), о целесообразности предварительного обжига глинозема для снижения усадки и т. д.

Не только новое требование сближения кристаллохимических структур стекла и кристаллической фазы, но и выдвигавшиеся ранее И. И. Китайгородским вопросы об учете адгезионной способности стекол, о выборе тугоплавких стекол, о выборе химического состава стекол в соответствии с цементируемой кристаллической фазой, о кристаллизации стекол не находят никакого отражения как в первых, так и в последних экспериментальных работах по стеклоцементной керамике.

Приходится считать, что И. И. Китайгородский сам, по-видимому, не относится серьезно к выдвигаемым им сложным вопросам теории, если наряду со словесным рассмотрением кристаллохимических основ синтеза стеклосвязки он продолжает на шестом году стеклокерамических исследований использовать несинтезированную связку случайного состава и игнорировать элементарные технологические факторы.

Очевидно, что путь выдвижения многочисленных, неконкретных, но подтверждаемых экспериментом, сменяющих друг друга и иногда взаимно противоречащих теоретических положений, не может рассматриваться как плодотворный путь развития науки и техники. В связи с этим мы позволим себе процитировать два положения И. И. Китайгородского, которые явно противоречат друг другу, причем автор заменяет первое положение вторым, даже не упоминая о кардинальном изменении своей позиции.

В первом положении [3] в 1946 г. говорится: «В тех случаях, когда необходимо получить сверхогнеупорный материал, в качестве кристаллической фазы должны быть применены самые тугоплавкие материалы: окись циркония, магнезия, хрома, карбиды и т. д. В качестве стеклоцементной связки можно применять стекла, обладающие высокой температурой размягчения».

Во втором положении [1] в 1949 г. говорится: «Для получения качественных высокоогнеупоров необходимо применение чистых окислов либо карбидов без каких-либо извне вводимых примесей, плавней или стеклоцементов».

Из сопоставления этих двух цитат следует, что приобретенный опыт и критика со стороны вынудили И. И. Китайгородского заменить схоластическое и неправильное положение о необходимости введения стекла во что бы то ни стало другим положением, более близким к истине. Однако склонность к провозглашению лишь широких принципов заставила автора дать и во втором случае слишком общую и далеко не точную формулировку.

Действительно, в ряде случаев возможно получение качественных огнеупоров на основе чистых окислов без добавок, и к этому варианту огнеупорщики, конечно, стремятся. Однако этот путь не всегда осуществим в связи со слишком высокой температурой спекания

некоторых окислов (даже при тончайшем помоле исходного материала), и тогда приходится вводить плавни, минерализаторы и добавки, ведущие к образованию твердых растворов.

В других случаях (например, для  $ZrO_2$ ) приходится вводить добавки для образования твердых растворов, предотвращающих полиморфные превращения и растрескивание обожженного продукта.

Наконец, во многих случаях качественные высокоогнеупорные изделия успешно производятся на основе различного природного сырья, а не только из чистых окислов или карбидов (магнезит, корунд).

Мы полагаем, что в своей исследовательской работе советские ученые должны помнить известное положение диалектического материализма о том, что «истина всегда конкретна», и избегать провозглашения излишне абстрактных и «универсальных» истин.

В то же время несомненно, что даваемое в последней статье И. И. Китайгородского рассмотрение процесса спекания керамики из чистых окислов и керамики с вводом значительного количества стекла по единой надуманной схеме (т. е. как результата действия стекловидных пленок) также является одним из примеров бессодержательных обобщений, не только не облегчающих, но скорее затрудняющих понимание различных конкретных процессов.

Мы не подвергаем специальному рассмотрению теоретические положения и практику стеклоцементной керамики, которые уже подверглись ранее серьезной критике в статьях В. В. Гончарова, С. Г. Туманова, П. С. Мамыкина и отчасти других участников дискуссии.

Точно также нет смысла рассматривать надуманную и неясную схему разветвлений «кристаллокерамики», которая дана в последней статье И. И. Китайгородского и которая не вносит ничего нового в предмет дискуссии.

Вместо этого мы постараемся показать, что при переходе от общих, большей частью неконкретных принципов к решению отдельных вопросов технологии, И. И. Китайгородский допускает серьезные ошибки.

И. И. Китайгородский пишет [6]: «При спекании окиси магния кубы периклаза склонны скользить и ослаблять прочность высокоогнеупорного материала. Ввод стеклоцементной связки, способной выделить иглы муллита или тридимита, обеспечит усиление периклазового огнеупора».

Совершенно очевидно, что способность к кристаллизации с выделением «игл муллита или тридимита» мыслима только для стекол кислого состава. Однако расплавы, образовавшиеся из введенных стекол кислого состава, при нагревании неизбежно должны в присутствии большого избытка окиси магния обогатиться ею и приобрести основной характер, что исключает возможность последующего выделения из них муллита и тридимита.

Более того, элементарное рассмотрение диаграмм двойной системы  $MgO - SiO_2$  и тройной системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  показывает, что при высоких температурах совместное существование периклаза с тридимитом и муллитом невозможно.

Даже если бы условно допустить возможность введения каким-либо способом кристаллов муллита и тридимита в изготовленный магнезитовый огнеупор, то при высокотемпературной службе последнего они немедленно исчезли бы в результате реакций с  $MgO$ . Очевидно, ошибка, допущенная И. И. Китайгородским в данном его конкретном предложении, связана с излагаемыми им упрощенными взглядами по вопросу постоянства фазового состава.

Значит ли это, что создание кристаллической связки в периклазовом огнеупоре вообще не нужно или невозможно? Отнюдь

нет. Напротив. Этот вопрос успешно разрешался в исследованиях А. С. Бережного, В. М. Цынкиной, Я. В. Ключарова и других ученых.

Современная технология огнеупоров успешно создает шпинельные и форстеритовые связки, которые действительно образуются за счет реакций (преимущественно в твердой фазе), протекающих в обжиге, и, сохраняясь в огнеупорном материале при высоких температурах службы, придают ему определенные полезные технические свойства. Решение этих вопросов ни в какой мере не связано с новым принципом технологии, предложенным И. И. Китайгородским, и задолго предшествовало его провозглашению.

Другой пример касается применения кордиеритовых связок, вводимых в глиноземный огнеупор в виде смеси сырых материалов (талька и каолина). Этот способ рекомендуется И.И. Китайгородским, который считает, что в подобной шихте происходит сперва синтез, а затем инконгруентное плавление кордиерита.

Образующееся магнезиальное стекло заданного состава должно, по мнению И. И. Китайгородского, оказаться подходящим стеклоцементом для связывания  $\alpha$ -глинозема.

Мы не возражаем против принципиальной возможности использования магнезиальных добавок в высокоглиноземистых огнеупорах и даже в свое время сами экспериментировали в этом направлении [7].

Однако подобное схематическое рассмотрение механизма процесса конечно, ошибочно, так как в присутствии огромного избытка глинозема, непрерывно вовлекаемого в реакцию, нельзя рассчитывать на образование кордиерита и затем расплава заданного состава (силикатномагнезиального).

Указанное предположение тем более ошибочно, что в состав технического глинозема входит в заметном количестве окись натрия, а в состав использованного каолина – окись кальция.

В результате в готовом огнеупоре (с анализом которого мы имели возможность познакомиться по данным Института стекла) содержится, наряду с 1,67 % MgO, также 1,10 % Na<sub>2</sub>O и 0,59 % CaO (т. е. в сумме столько же, сколько MgO).

Таким образом при обжиге на 1600° вместо предполагаемого связывания «кордиеритовым стеклоцементом» в данном случае фактически имеет место сложный процесс жидкостного и частично рекристаллизационного спекания при наличии многокомпонентной жидкости переменного состава.

Учесть заранее состав и количество этой жидкости (как и в других экспериментированных стеклоцементных массах) невозможно, а проверить количество и состав стекла в готовом изделии нелегко. Впрочем в работах И. И. Китайгородского нигде и не предпринимаются попытки такой проверки в отличие от тщательного изучения этого вопроса в некоторых других работах по алюмосиликатным огнеупорам, например, в работах Э. К. Келера [8]).

В то же время мы знаем примеры сознательного и весьма эффективного регулирования фазового состава огнеупоров, основанного на учете влияния фазового состава на их свойства. Например, в работах группы советских ученых (Г. В. Куколева, И. С. Кайнарского, И. С. Смелянского, П. С. Мамыкина, В. М. Брона, Е. И. Дудавского), не претендующих, кстати, на открытие каких-либо «новых принципов», производится действительно глубокий и точный учет влияния состава и свойств жидкой фазы, содержащейся в динасе, на процесс его получения и поведения в службе.



Среди работ, сознательно осуществляющих синтез основной кристаллической фазы огнеупоров, следует в особенности отметить ценные и внедряемые в производство исследования Г. В. Куколева в области доломитовых огнеупоров.

В связи с тем, что И. И. Китайгородский [1] указывает на работу авторов настоящей статьи [9] по применению синтеза муллита в производстве огнеупоров и полагает, что она свидетельствует о нашем приближении к принципам выдвинутой им фазовой керамики, мы считаем нужным отметить, что еще задолго до нас и до появления «нового направления» синтезом муллита из технического глинозема занимались в различное время В. В. Гончаров и И. Т. Клейнберг, П. П. Будников, А. К. Фреберг и др.

Использование для оформления высокоглиноземистых изделий с разнообразным содержанием  $Al_2O_3$  (шамотно-муллитовых, муллитовых и корундо-муллитовых) глиняной связки и некоторых основных принципов весьма эффективного метода прессового многошамота, разработанного советскими учеными и инженерами (С. В. Глебов, А. К. Карклит, А. С. Жихаревич и др.), отнюдь не может рассматриваться как недостаток ряда работ, успешно выполняемых и внедряемых в настоящее время нашими исследовательскими организациями.

В итоге мы можем констатировать: в то время, как И. И. Китайгородский излишне упрощает и подкрепляет ошибочными примерами необходимость сознательного и научно-обоснованного выбора состава кристаллической основы огнеупора и связки, одновременно указывая на свой приоритет в этом вопросе, другие исследователи уже давно и небезуспешно решают эту задачу на деле для целого ряда огнеупорных материалов.

Мы полагаем, что в процессе проводившейся дискуссии возникли некоторые недоразумения в связи с толкованием применявшегося понятия «постоянство фазового состава черепка».

Очевидно, применение постоянного исходного сырья и строго постоянных условий его обработки (механической, термической и т. д.) само по себе обеспечивает получение изделий одного и того же химического состава, фазового состава, структуры и технических свойств. Это относится к изделиям, получаемым при помощи любых керамических методов, в том числе на основе раздельного синтеза кристаллической и стекловидной фаз.

Говорить о преимуществах «старого» или «нового» метода в этом отношении вряд ли можно, так как задача обеспечения максимального постоянства всех технологических параметров производства относится, главным образом, не к области принципов, а к области постановки тщательного контроля сырья и производства, автоматизации процессов, усовершенствования печей и т. д.

Совсем по-другому обстоит дело с вопросом о последующем качественном и количественном постоянстве фазового состава в службе, которое особенно важно в том случае, когда изменение фазового состава сопровождается ростом или усадкой изделия, его разрыхлением, растрескиванием и тому подобными отрицательными явлениями. Очевидно, такие изменения фазового состава почти всегда имеют место, причем они особенно вероятны в тех случаях, когда при обжиге материала реакции и процессы кристаллизации в нем далеко не достигают состояния равновесия, соответствующего температурам службы.

Если, например, вместо высокотемпературного обжига черепка на основе технического глинозема обеспечить его плотность при более низких температурах обжига за счет введения жидкой фазы, то более

высокая температура или большая длительность службы (по сравнению с условиями обжига) приведут к дополнительному взаимодействию кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с окружающим расплавом.

При таком взаимодействии будет меняться количество и качество обеих фаз черепка – кристаллической и стекловидной. Именно в этом смысле следует понимать совершенно справедливое высказывание В. В. Гончарова о том, что «в стеклокерамическом черепке создается менее благоприятная обстановка для взаимодействия между его составляющими, чем в обычном черепке», и далее, что «при более высокой температуре обжига и без добавки стекла или гораздо меньшем его количестве вероятность полноты взаимодействия и, следовательно, постоянства фазового состава возрастает».

Это соображение не только теоретически правильно, но и подтверждается практически следующими фактами.

По последним данным [10] известно, что плотные корундовые изделия на основе чистого рекристаллизованного глинозема обладают постоянством объема до температуры  $1900^\circ$ , что, несомненно, связано с достаточно полным постоянством их фазового состава.

С другой стороны, ряд проведенных на кафедре керамики и огнеупоров МХТИ испытаний образцов стеклоцементных глиноземных огнеупоров, изготовленных в Институте стекла в 1949 г. под руководством И. И. Китайгородского и Н. В. Соломина, показал, что даже сравнительно небольшие добавки стекла или стеклообразующих компонентов (каолин + тальк) приводят к резкому непостоянству объема, начиная с температуры  $1650 - 1700^\circ$ . Эти объемные изменения сводились не к усадке, а, наоборот, к значительному росту в 4 – 5% (по объему).

Такой характер непостоянства объема связан, по-видимому, с особенностями структуры указанных материалов, полученных

жидкостным спеканием (склеиванием) и отличающихся в связи с этим почти нулевой открытой пористостью, при значительном содержании (порядка 15 – 20 %) закрытых пор.

#### IV

Вопрос о низком качестве высокоглиноземистых огнеупоров, полученных в ряде работ И. И. Китайгородского, вследствие значительного загрязнения ценных материалов легкоплавкими стеклами, освещен с достаточной полнотой в статье В. В. Гончарова, положившей начало настоящей дискуссии. Нам остается добавить к этому всего несколько замечаний.

1. Несмотря на возражения некоторых участников дискуссии против прогнозов В. В. Гончарова, предполагавшего, что наличие стекловидной связки снизит устойчивость корундового огнеупора против коррозии расплавами, сообщение Н. В. Соломина и А. И. Полинковской фактически подтверждает низкую стеклоустойчивость стеклокорунда.

По данным этих авторов оказалось, что стеклоустойчивость стеклокорунда в условиях ванной печи была лишь на 20 % выше, чем у многошамота.

При сравнении корундового огнеупора с глиняным такой эффект является, конечно, совершенно недостаточным и свидетельствует о серьезных дефектах строения корундового изделия.

Это становится особенно ясным, если учесть, что плавленный муллитовый брус, содержащий всего 70 – 75 %  $Al_2O_3$  (вместо 90 % и более  $Al_2O_3$  в стеклокорунде), показывает в условиях службы в ваннных печах рост стеклоустойчивости в 2 – 2,5 раза по сравнению с многошамотом.

2. По имеющимся данным И. И. Китайгородскому удалось, путем снижения содержания вводимого стекла в глиноземных массах до 5 % и

повышения температуры обжига до 1600° поднять температуру начала деформации примерно до 1600 – 1650°. Эти показатели лежат выше, чем те, которые публиковались им ранее и приводились в статье В. В. Гончарова. Однако это отнюдь не свидетельствует об эффективности рассматриваемого метода, особенно если учесть, что выпускаемые в производственном масштабе обжиговые муллитовые изделия Щербинского завода (72 %  $Al_2O_3$ ) обнаруживают начало деформации под нагрузкой при 1600°.

Вместе с тем мы можем констатировать, что, учтя свои неудачи, И. И. Китайгородский стал снижать содержание плавней в массе и одновременно повышать температуру обжига. Тем самым он постепенно начал приближаться к процессу рекристаллизационного спекания, используемому другими исследователями и позволяющему по последним данным повысить температуру начала деформации корундового огнеупора до 1850 – 1900° [10].

Если И. И. Китайгородский пойдет и дальше по этому пути, то он, очевидно, получит результаты, еще более близкие к предельным показателям корундовых изделий.

3. Необходимо отметить, что И. И. Китайгородский в статье, публикуемой в настоящем номере журнала «Огнеупоры», совершенно неправильно освещает результаты испытаний образцов стеклоцементных огнеупоров на Чагодощенском стекольном заводе. Результаты этих испытаний были кратко освещены в докладе Института стекла.

В тезисах и в самом тексте доклада Н. В. Соломина ясно указывается, что во влетах горелок (где и производилось испытание) высокоглиноземистый обжиговый муллитотовый огнеупор, изготовленный по технологии Всесоюзного института огнеупоров, и

стеклоцементный огнеупор марки СК показали стойкость, практически «одинаковую в пределах возможной ошибки опыта».

Принимая во внимание, что первый из этих материалов содержит всего 65 – 68 %  $Al_2O_3$ , а второй «стеклокорунд» – 90 %  $Al_2O_3$ , приходится признать, что указанное испытание отнюдь не подтверждает эффективности метода стеклоцементного связывания И. И. Китайгородского.

## V

Мы не ставили своей задачей разбирать все вопросы, затронутые проводившейся дискуссией, и остановились выше лишь на некоторых важнейших моментах. При этом, однако, мы считаем необходимым отметить, что статья И. И. Китайгородского в настоящем номере журнала, которая должна была по мысли ее автора подытожить дискуссию, проходит мимо ряда высказанных в ходе дискуссии весьма важных критических разделов и замечаний.

В особенности обращает на себя внимание тот факт, что И. И. Китайгородский не отвечает на критику, содержащуюся в статьях Д. С. Белянкина, П. П. Будникова и Л. М. Блюмена и Р. Л. Певзнера, что, по-видимому, должно поставить этих участников дискуссии в ряды безоговорочных сторонников «стеклоцементной керамики», хотя в действительности они соглашались в той или иной степени лишь с провозглашенным принципом, а отнюдь не с его реализацией.

В связи с этим остаются без ответа некоторые указания Д. С. Белянкина и, в частности, его совет вернуть в лабораторию стеклокерамику, преждевременно переданную в производство.

Указание Р. Л. Певзнера, что вместо подбора к кристаллическим фазам соответствующих стекол И. И. Китайгородский «нарушает свой же принцип и повторяет механическое введение стекла в керамический черепок», также обойдено молчанием.

Ссылка Р. Л. Певзнера на опыт, при котором замена стекла измельченным глиняным кирпичом в рецептуре, разработанной И. И. Китайгородским, не изменила свойств огнеупорных образцов, подчеркивает по сути дела необоснованный и случайный характер исследований И. И. Китайгородского по стеклокорунду. Однако и это замечание осталось без ответа.

Нелишне также напомнить довольно уместное замечание Р. Л. Певзнера об отсутствии связи между прогрессивными методами оформления непластичных материалов, разработанными в наших исследовательских институтах, и принципами фазовой керамики.

Наконец, И. И. Китайгородский никак не реагирует на те места из статьи П. П. Будникова и Л. М. Блюмена, в которых отмечаются сравнительно узкие пределы применимости его метода, пригодного, по мнению авторов, для некоторых областей тонкой керамики и не соответствующего рациональным принципам технологии огнеупоров.

Нужно отметить, что ссылаясь на защиту своих положений участниками дискуссии, И. И. Китайгородский не заметил следующего обстоятельства: П. П. Будников и Л. М. Блюмен, основываясь на первых работах по стеклоцементной керамике, неоднократно отмечают, что обжиг изделий при пониженных температурах представляет характерную особенность метода И. И. Китайгородского, в то время как сам автор метода в настоящее время полагает, что требование высокотемпературного обжига является его отличительной особенностью.

Мы полагаем, что в итоге дискуссии с достаточной ясностью вырисовалось положение вопроса в отношении «стеклоцементной керамики» (или «кристаллокерамики») применительно к производству огнеупоров.

При объективной оценке всех сообщенных фактов и высказанных взглядов нельзя не согласиться с тем, что И. И. Китайгородский не выдвинул никакого принципиально нового, теоретически обоснованного и плодотворного принципа в технологии огнеупоров.

Нельзя не признать также, что опубликованные экспериментальные работы И. И. Китайгородского в области высокоглиноземистых огнеупоров шли по явно нерациональному пути значительного загрязнения высокоогнеупорных материалов легкоплавкими стеклами и соответственно привели к низкому качеству полученных изделий.

Приходится высказать сожаление, что И. И. Китайгородский – один из наших видных ученых, в настоящее время тратит немало сил, времени и средств на ошибочные работы в области огнеупоров. Эти работы до сегодняшнего дня не привели к положительным результатам – если не считать формулирования справедливого, но уже давно не нового положения о желательности сознательного регулирования фазового состава черепка.

Сознательное и научно-обоснованное регулирование состава количественно преобладающей кристаллической фазы и, для некоторых производств, жидкой или стекловидной фазы (особенно для динаса) находит в течение последних двух десятилетий все более широкое распространение в технологии огнеупоров.

Мы надеемся, что в результате дискуссии в журнале «Огнеупоры» наша научная общественность и специалисты-производственники составят себе верное представление о методе стеклоцементной керамики в технологии огнеупорных материалов. Такой результат дискуссии принесет определенную пользу для выбора правильных путей технического прогресса в области технологии огнеупоров,



осуществляемого в нашей стране совместными усилиями работников производства и науки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Китайгородский. Стекло и керамика, 1949, № 11, стр. 5 – 9.
2. И. И. Китайгородский. Огнеупоры, 19-16, № 2, стр. 15 – 24.
3. И. И. Китайгородский. Стекольная и керамическая промышленность, 1946, № 4 – 5. стр. 9 – 12
4. И. И. Китайгородский. ДАН, 1944, т. XLII, № 9, стр. 407 – 408.
5. Н. Ф. Козинский. Автореферат диссертации: «Изучение зависимости свойств многошамотного доменного припаса от введения в шихту для его изготовления стекольной связки», Киев 1949.
6. И. И. Китайгородский. Труды МХТИ им. Менделеева, вып. XIII, стр. 20 – 25.
7. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1947, № 6.
8. Э. К. Келер. Термомеханические свойства алюмосиликатных огнеупоров. Metallurgizdat, 1949.
9. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1949, № 2.
10. Д. Н. Полубояринов и В. Л. Балкевич. Огнеупоры, 1949, № 12.

### ОТ РЕДАКЦИИ.

Помещая в настоящем номере статью Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского, редакция заканчивает на этом дискуссию по стеклоцементной керамике.

Редакция полагает, что проведенная дискуссия принесла известную пользу. Обращено внимание исследователей и производителей на необходимость дальнейшего повышения уровня теоретической и экспериментальной работы научных учреждений и лабораторий в области новых видов высокоогнеупорных материалов особенно сейчас, когда огнеупорная промышленность должна

обеспечить значительное повышение качества продукции, в частности путем регулирования и достижения максимальной стабильности фазового состава, а следовательно и свойств огнеупорных изделий.

Дискуссия показала, что успехи, достигнутые в этом направлении в результате работы советских ученых и инженеров, должны послужить основой для дальнейшего технического прогресса в области огнеупорных материалов.

Дискуссия также помогла читателям нашего журнала разобраться в вопросе о стеклоцементной керамике.

Редакция согласна с основными положениями публикуемой статьи Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского и считает необходимым отметить, что вопросы применения методов стеклоцементной керамики в других керамических производствах, продукция которых не подвергается в службе длительному воздействию высоких температур (абразивы, тонкая керамика), специально не рассматривались на страницах журнала «Огнеупоры», а в проведенной дискуссии, естественно, все внимание было сосредоточено на огнеупорных материалах.

Канд. техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт имени Д. И.

Менделеева)

## **О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКАНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ С МУЛЛИТО- КОРУНДОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ (ШАМОТОМ)**

В предыдущих исследованиях кафедры технологии керамики и огнеупоров МХТИ им. Менделеева, и в том числе в одной из опубликованных работ [1], было отмечено явление своеобразного роста и разрыхления в обжиге некоторых высокоглиноземистых масс. Это явление наблюдалось в массах, изготовленных на глиняной связке из синтетического спекшегося шамота, содержащего свыше 70 %  $Al_2O_3$ . Природа разрыхления и зависимость от отдельных технологических факторов тогда не были выяснены.

В настоящее время промышленностью освоено, главным образом на основе работ Харьковского института огнеупоров (лабораторий А. С. Френкеля и С. А. Жихаревича [2]), производство высокоглиноземистых огнеупоров, содержащих 70 – 75 % и более  $Al_2O_3$  на основе часов-ярской глины марки 40 и технического глинозема.

Выпускаемая продукция характеризуется высокой плотностью (пористость изделий, изготовленных методом прессования, обычно в пределах 12 – 20 %) и не имеет признаков разрыхления. Такие показатели достигаются использованием масс, содержащих весьма высокий процент мельчайших фракций, – например, не менее 50 %, фракции < 0,09 мм в шамоте, что соответствует 60 % частиц этого размера в массе для кесонных огнеупоров [3].

В других случаях [2], когда содержание фракции  $< 0,09$  мм является более умеренным (25 – 30 %), изделия также приобретают удовлетворительную плотность при снижении содержания глинистой связки до 10 %. Существенным фактором в технологии, обеспечивающим получение плотных изделий, является применение обжигов высокой продолжительности.

Следует отметить, что обеспечение высокого содержания мельчайших фракций при измельчении весьма плотного и твердого высокоглиноземистого шамота существенно усложняет технологию производства, требуя длительного помола в периодических шаровых мельницах. Снижение содержания глинистой связки и повышение содержания шамота в массе вызывают повышение себестоимости продукции.

Цель исследования, публикуемого в настоящей статье<sup>1</sup>, не только изучить и объяснить особенности спекания и разрыхления в обжиге синтетических огнеупоров с высоким содержанием  $Al_2O_3$ , но и установить принципиальную возможность упрощения технологии производства высококачественных плотных изделий.

Было признано целесообразным охарактеризовать влияние химического и зернового состава высокоглиноземистого шамота на спекание черепка, а также влияние перехода от глиняной связки к синтетической – муллитового состава, содержащей высокодисперсный глинозем. Подобная связка рекомендовалась в свое время (хотя и в несколько ином варианте) в работах В. А. Рыбникова [4, 5]; некоторые весьма высокие показатели изделий на муллитовой связке отмечены также в одной из наших работ [6].

---

<sup>1</sup> Статья построена главным образом на экспериментальных материалах дипломной работы Н. А. Лебедевой, выполненной в 1951 г. под руководством автора.

**Исходные материалы и построение исследования.** В качестве исходных материалов были использованы латненская глина ЛТ-1 (содержание  $Al_2O_3 + TiO_2$  – 35,99 %; п.п.п. – 12,13 %) и технический глинозем (содержание  $Al_2O_3$  – 98,22 %; п.п.п. – 0,74 %). Из соответствующих смесей латненской глины и мокро-молотого глинозема были составлены массы, рассчитанные на содержание 60, 70, 80 и 90 %  $Al_2O_3 + TiO_2$  в обожженном брикете<sup>2</sup>.

Характеристика состава, температуры обжига и полноты спекания полученных видов брикета приведена в табл. 1.

Таблица 1

Состав и спекание высокоглиноземистого брикета

№ брикетной массы	Состав массы, %		Содержание $Al_2O_3$ в прокаленном материале в сумме с $TiO_2$ , %	Температура обжига (при выдержке 1 час), °С	Показатели брикета		
	Огнеупорная глина	Технический глинозем мокромолотый			Водопоглощение, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
6	69,7	30,3	60	1550	0,1-1,4	2,46-2,58	0,1-3,5
7	52,9	47,1	70	1650	0,0-0,4	2,91-2,98	0,0-1,1
8	35,3	64,2	80	1620	0,1-0,7	3,26-3,28	0,2-2,2
9	17,0	83,0	90	1620	0,0-0,1	3,38-3,39	0,0-0,2

Обзор и сопоставление данных, опубликованных в литературе [6, 8, 9, 10, 11], полученных различными методами (химическими, микроскопическими, рентгенографическими), и некоторые расчеты позволяют следующим образом оценить приблизительный фазовый состав использованных видов спекшегося брикета. При 60 %  $Al_2O_3$

<sup>2</sup> Ниже при ссылках на химический состав масс упоминание о  $TiO_2$  опускается и массы условно обозначаются по содержанию только  $Al_2O_3$ .

избыток глины приводит к практически полному завершению взаимодействия высокодисперсного технического глинозема с  $\text{SiO}_2$ , вследствие чего черепок не может содержать заметного количества свободного корунда и должен состоять в основном из муллита при наличии до 20 – 25 % аморфного (стекловидного) вещества.

При 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (что, принимая во внимание наличие около 3 % плавней, соответствует муллитовому молекулярному соотношению  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ , равному 3:2) реакция муллитообразования приближается к завершению, содержание корунда лежит в пределах 10 – 12%, а содержание стекловидного вещества составляет около 10%.

При 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  избыток технического глинозема в массе приводит после обжига к содержанию 35 – 40 % корунда, а при 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менее 65 – 70 % корунда; в соответствии с этим содержание муллита в этих массах падает.

Таким образом, выбранный интервал химических составов брикета охватывает массы, состав кристаллических фаз которых изменяется от муллита (практически без корунда) до, преимущественно, корунда.

Зерновой состав измельченного брикета, используемого в массах, отвечал содержанию фракций 0,5 – 2,5 мм – 40 % и фракции < 0,5 мм – 60 %. Варьируемым фактором при каждом химическом составе брикета было содержание пылевидной фракции < 0,09 мм, изменявшееся через интервал 10 или 20% и составлявшее от минимальной величины 10 % до максимальной – 60 %. Соответственно этому фракция 0,09 – 0,5 мм, составляющая в сумме с пылевидной фракцией 60 %, изменялась в пределах от 50 до 10 % или до нуля.

Цилиндрические образцы из многошамотных масс, составленных шликерным методом с содержанием 15 % глиняной связки, прессовались при влажности 5 – 6 % на лабораторном гидравлическом

прессе под давлением  $350 \text{ кг/см}^2$ . Обжиг производился при температурах 1400, 1500, 1600 и  $1700^\circ$  с выдержкой 1,5 часа.

Таким образом, создалась возможность проследить «активизацию» и влияние на самый процесс спекания мельчайших фракций, подобно тому, как это было убедительно сделано В. А. Броном и Д. П. Зегждой [7] для многошамотных масс из уральского сырья. Температура  $1700^\circ$  хотя и завышена с точки зрения реальной возможности обжига подобных изделий, но расширение температурного интервала экспериментов способствует более полной характеристике процесса спекания и дает материал для суждения о последующем постоянстве объема в условиях высокотемпературной службы черепка, обожженного при  $1500 - 1600^\circ$ .

На шамоте, содержащем от 70 до 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , были составлены дополнительные массы с синтетической необожженной связкой муллитового состава из глины и необожженного глинозема.

Содержание пылевидной фракции в шамоте в этих массах составляло всего 10 %, что позволяло выяснить вопрос, насколько положительные особенности синтетической связки могут компенсировать недостатки, связанные с минимальным содержанием пыли в шамоте. За счет снижения содержания такого шамота с 85 до 70% в связку вводилось, наряду с 15 % латненской глины, еще 15 % необожженного мокромолотого технического глинозема.

**Массы с наполнителем, содержащим 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Состав и показатели двух масс на «60%-ном» шамоте приведены в табл. 2. Из таблицы и рис. 1 видно, что переход от минимального (10 %) к нормальному (30 %) содержанию пылевидных фракций в шамоте без корунда не влияет существенно на ход спекания черепка.

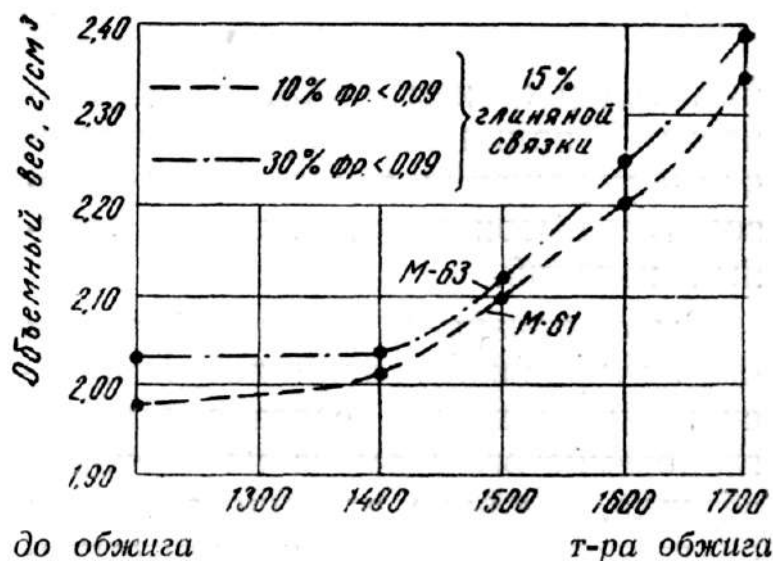


Рис. 1. Кривые спекания масс с наполнителем, содержащим 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Физико-механические показатели черепка обеих масс последовательно растут по мере повышения температуры с 1400°. Небольшое повышение плотности при росте содержания фракции < 0,09 мм обусловлено, в основном, увеличением исходной плотности спрессованного сырца.

**Массы с наполнителем, содержащим 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Состав и показатели четырех масс на «70%-ном» шамоте приведены в табл. 3.

Из таблицы и рис. 2 видно, что в интервале 1400 – 1500° все массы на глиняной связке показывают отсутствие спекания или незначительные признаки разрыхления. Однако, если масса с 10% фракции < 0,09 мм не обнаруживает уплотнения вплоть до 1700°, то при 30 % этой фракции явное спекание начинайся в интервале 1600 – 1700°, а при 50 % – уже после 1500°. Различия в плотности и прочности обожженного черепка уже не могут быть сведены к различиям в плотности сырца; они указывают, что рост содержания пылевидной фракции оказывает явно благоприятное влияние на процесс спекания.



Введение 30 % необожженной муллитовой связки значительно влияет на ход спекания черепка с минимальным содержанием пылевидной фракции. В отличие от всех масс на глиняной связке огневая усадка и плотность массы на муллитовой связке последовательно растут в процессе обжига.

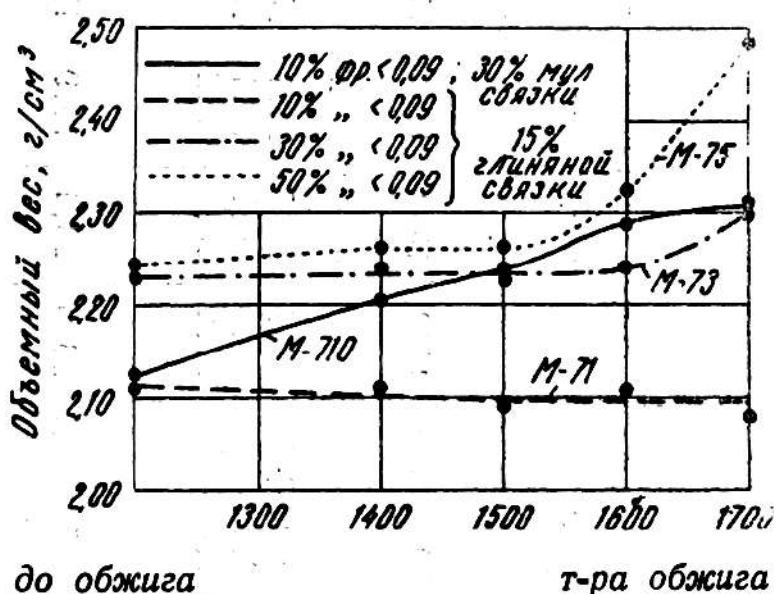


Рис. 2. Кривые спекания масс с наполнителем, содержащим 70 %  $Al_2O_3$

Несмотря на низкую исходную плотность сырца, плотность черепка при 1600° уже занимает промежуточное положение между плотностью мелкозернистых масс 73 и 75; в то же время отсутствие дальнейшего уплотнения массы 710 в интервале 1600 – 1700° благоприятно для постоянства объема готовой продукции. Показатели механической прочности черепка на муллитовой связке также достигают достаточно высоких значений.

**Массы с наполнителем, содержащим 80 %  $Al_2O_3$ .** Состав и показатели семи масс на «80%-ном» шамоте приведены в табл. 4. Из таблицы и рис. 3 видно, что в интервале 1400 – 1500° все массы на

глиняной связке показывают значительный рост объема и понижение плотности.

С увеличением содержания пылевидных фракций шамота разрыхление черепка при 1500° не устраняется, а только смягчается. Однако при дальнейшем повышении температуры обжига наблюдаются исключительно резкие различия в поведении масс в зависимости от их зернового состава.

При содержании 10 – 20 % фракций < 0,09 мм черепок не обнаруживает существенного уплотнения вплоть до 1700°. Начиная с массы, содержащей 30 % этой фракции, уже наступает интенсивный рост плотности во всем интервале 1500 – 1700°.

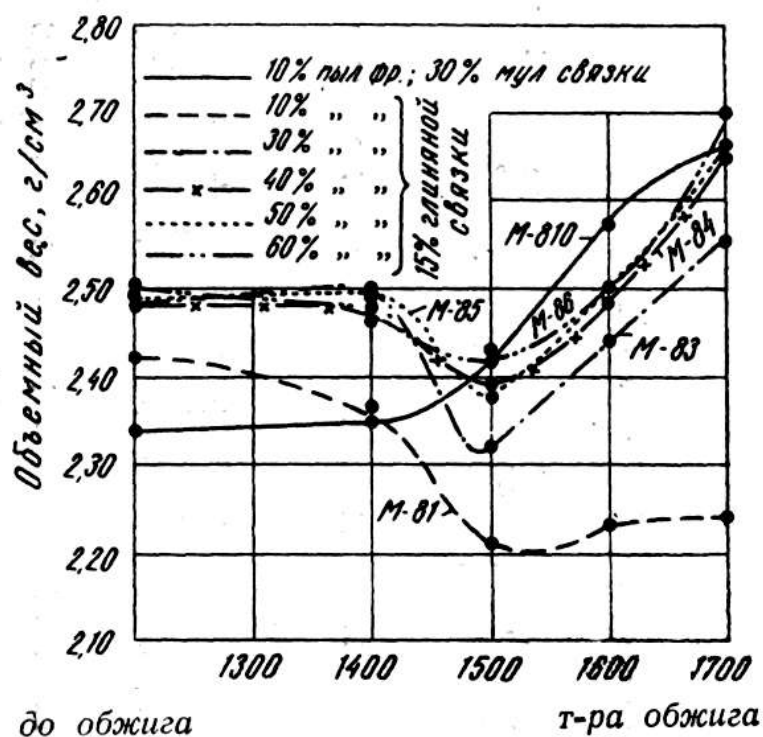


Рис. 3. Кривые спекания масс с наполнителем, содержащим 80 %  $Al_2O_3$

Массы, содержащие 40 – 60 % фракции < 0,09 мм, достигают еще больших показателей плотности и весьма мало различаются между собой.

Таблица 2

Спекание масс с наполнителем, содержащим 60 %  $Al_2O_3$  (57,3 %  $Al_2O_3$  в изделии)

№ массы	Содержание глинистой связки, %	Содержание частиц < 0,09 мм, %		Объемный вес сырца, г/см <sup>3</sup>		Объемный вес, г/см <sup>3</sup> , при обжиге, °С				Расчетное изменение линейных размеров, %, при обжиге, °С				Кажущаяся пористость, %, при обжиге, °С				Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , при обжиге, °С	
		В наполнителе	В массе (включая связку)	Влажного (после прессования)	В пересчете на прокалено вещество														
						1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1500	1600
61	15	10	23,5	2,16	1,98	2,01	2,10	2,20	2,35	-0,4	-1,9	-3,3	-5,2	21,9	18,3	14,9	9,4	566	840
63	15	30	40,5	2,18	2,03	2,03	2,12	2,24	2,39	0,0	-1,4	-3,1	-5,0	21,3	18,1	13,9	7,4	593	740

Таблица 3

Спекание масс с наполнителем, содержащим 70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ массы	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в изделии, %	Содержание частиц < 0,09 мм, %		Объемный вес сырца, г/см <sup>3</sup>		Объемный вес, г/см <sup>3</sup> , при обжиге, °С				Расчетное изменение линейных размеров, %, при обжиге, °С				Кажущаяся пористость, %, при обжиге, °С				Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , при обжиге, °С	
		В наполнителе	В массе (включая связку)	Влажного (после прессования)	В пересчете на прокалено вещество	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1500	1600
71	66,0	10	23,5	2,27	2,11	2,11	2,09	2,11	2,09	0,0	+0,3	0,0	+0,3	25,5	24,5	24,1	25,2	315	383
73	66,0	30	40,5	2,43	2,23	2,24	2,23	2,24	2,30	-0,1	0,0	-0,1	-1,0	19,4	19,3	19,1	18,7	692	690
75	66,0	50	57,5	2,43	2,24	2,26	2,26	2,34	2,48	-0,3	-0,3	-1,4	-3,1	21,2	20,6	18,2	14,6	1007	1150
710	70,3	10	37,0	2,30	2,12	2,20	2,23	2,29	2,30	-1,2	-1,6	-2,5	-2,6	23,6	23,1	18,9	17,9	596	620

Состав и содержание связки: Масса № 71 – 15 % глины

Масса № 73 – 15 % глины

Масса № 75 – 15 % глины

Масса № 710 – 15 % глины + 15 % глинозема («муллитовая»)

Таблица 4

Спекание масс с наполнителем, содержащим 80 %  $Al_2O_3$ 

№ массы	Содержание $Al_2O_3$ в изделии, %	Содержание частиц < 0,09 мм, %		Объемный вес сырца, г/см <sup>3</sup>		Объемный вес, г/см <sup>3</sup> , при обжиге, °С				Расчетное изменение линейных размеров, %, при обжиге, °С				Кажущаяся пористость, %, при обжиге, °С				Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , при обжиге, °С	
		В наполнителе	В массе (включая связку)	Влажного (после прессования)	В пересчете на прокалено вещество	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1500	1600
81	74,6	10	23,5	2,63	2,42	2,36	2,21	2,23	2,24	+0,8	+3,2	+2,8	+2,7	19,5	24,6	23,8	20,9	335	298
82	74,6	20	32,0	2,67	2,45	2,33	2,17	2,17	2,26	+1,7	+4,3	+4,3	+2,8	21,7	25,3	23,8	22,9	192	260
83	74,6	30	40,5	2,68	2,48	2,50	2,32	2,44	2,56	-0,3	+2,3	+0,5	-0,8	21,5	21,9	18,6	15,9	490	543
84	74,6	40	49,0	2,69	2,48	2,47	2,39	2,48	2,65	+0,1	+1,3	0,0	-2,1	20,0	21,7	18,1	12,8	744	765
85	74,6	50	57,5	2,70	2,49	2,50	2,38	2,50	2,66	-0,1	+0,8	-0,1	-2,1	20,6	21,7	17,9	12,2	709	1050
86	74,6	60	66,0	2,71	2,50	2,48	2,42	2,50	2,70	+0,2	+1,1	0,0	-2,4	20,1	21,1	17,6	10,8	825	895
810	77,5	10	37,0	2,54	2,34	2,35	2,42	2,58	2,65	-0,1	-1,1	-3,1	-3,9	24,2	20,2	14,9	12,7	670	740

Состав и содержание связки: Масса № 81 – 15 % глины

Масса № 82 – 15 % глины

Масса № 83 – 15 % глины

Масса № 84 – 15 % глины

Масса № 85 – 15 % глины

Масса № 86 – 15 % глины

Масса № 810 – 15 % глины + 15 % глинозема («муллитовая»)

Особый ход спекания наблюдается в массе 810 с синтетической связкой муллитового состава. Обладая наименьшим объемным весом до обжига, что обусловлено заменой 15 % плотного шамота необожженным глиноземом, масса 810 не обнаруживает какого-либо разрыхления в обжиге и при 1500° сравнивается по плотности с наиболее мелкозернистой массой 86. При 1600° она, несмотря на низкое содержание фракции < 0,09 мм, достигает максимальной сравнительно с другими массами плотности и хорошей прочности, а в интервале 1600 – 1700° дает меньшую дополнительную усадку.

При одном зерновом составе 80 % шамота охарактеризовано влияние содержания глиняной связки на спекание черепка (табл. 5). Из данных таблицы видно, что с увеличением содержания глиняной связки степень разрыхления черепка при 1500° возрастает, а уплотнение его при последующих температурах явно падает.

**Массы с наполнителем, содержащим 90 %  $Al_2O_3$ .** Состав и показатели четырех масс на 90%-ном шамоте приведены в табл. 6. Из данных таблицы и рис. 4 видно, что при содержании 10 % фракции < 0,09 мм черепок интенсивно разрыхляется в интервале 1400 – 1600° и лишь немного уплотняется при 1700°.

С повышением содержания пылевидной фракции степень разрыхления резко уменьшается, а интервал температур разрыхления сужается, сдвигаясь по направлению к 1400°.

Наоборот, рост плотности мелкозернистых масс при температурах выше 1500° становится значительным, и при 1600° достигаются высокие показатели физико-механических свойств.

Следует отметить, что различия в показателях объемного веса в процессе спекания между массами 93 и 95 невелики и почти соответствуют различиям в исходной плотности отпрессованного сырца.

Таблица 5

Влияние количества глинистой связки (при наполнителе, содержащим 80 %  $Al_2O_3$ )

№ массы	Содержание $Al_2O_3$ в изделии, %	Содержание частиц < 0,09 мм, %		Объемный вес сырца, г/см <sup>3</sup>		Объемный вес, г/см <sup>3</sup> , при обжиге, °С				Расчетное изменение линейных размеров, %, при обжиге, °С				Кажущаяся пористость, %, при обжиге, °С				Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , при обжиге, °С	
		В наполнителе	В массе (включая связку)	Влажного (после прессования)	В пересчете на прокалено вещество	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1500	1600
841	76,5	40	46	2,70	2,50	2,48	2,46	2,53	2,74	+0,3	+0,5	-0,4	-3,2	20,7	19,9	17,2	10,4	776	1060
84	74,6	40	49	2,69	2,48	2,47	2,39	2,48	2,65	+0,1	+1,3	0,0	-2,1	20,0	21,7	18,1	12,8	744	765
842	72,9	40	52	2,69	2,47	2,45	2,30	2,43	2,52	+0,4	+2,6	+0,7	-0,5	19,8	23,1	21,3	15,3	594	527

Содержание глинистой связки: Масса № 841 – 10 %

Масса № 84 – 15 %

Масса № 842 – 20 %



Таблица 6

Спекание масс с наполнителем, содержащим 90 %  $Al_2O_3$ 

№ массы	Содержание $Al_2O_3$ в изделии, %	Содержание частиц < 0,09 мм, %		Объемный вес сырца, г/см <sup>3</sup>		Объемный вес, г/см <sup>3</sup> , при обжиге, °С				Расчетное изменение линейных размеров, %, при обжиге, °С				Кажущаяся пористость, %, при обжиге, °С				Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , при обжиге, °С	
		В наполнителе	В массе (включая связку)	Влажного (после прессования)	В пересчете на прокалено вещество	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700	1500	1600
91	83,3	10	23,5	2,89	2,66	2,60	2,44	2,41	2,48	+0,7	+3,0	+3,5	+2,4	18,2	23,3	22,7	19,6	423	440
93	83,3	30	40,5	3,00	2,75	2,72	2,71	2,84	2,96	+0,3	+0,5	-1,0	-2,4	18,6	18,5	13,5	9,8	1086	1020
95	83,3	50	57,5	3,04	2,78	2,74	2,77	2,87	3,05	+0,5	+0,2	-0,7	-3,0	18,7	18,3	15,1	6,8	1406	1410
910	84,7	10	37,0	2,74	2,50	2,55	2,61	2,72	2,80	-0,6	-1,4	-2,7	-4,0	22,8	20,6	16,3	15,0	720	740

Состав и содержание связки: Масса № 91 – 15 % глины

Масса № 93 – 15 % глины

Масса № 95 – 15 % глины

Масса № 910 – 15 % глины + 15 % глинозема («муллитовая»)

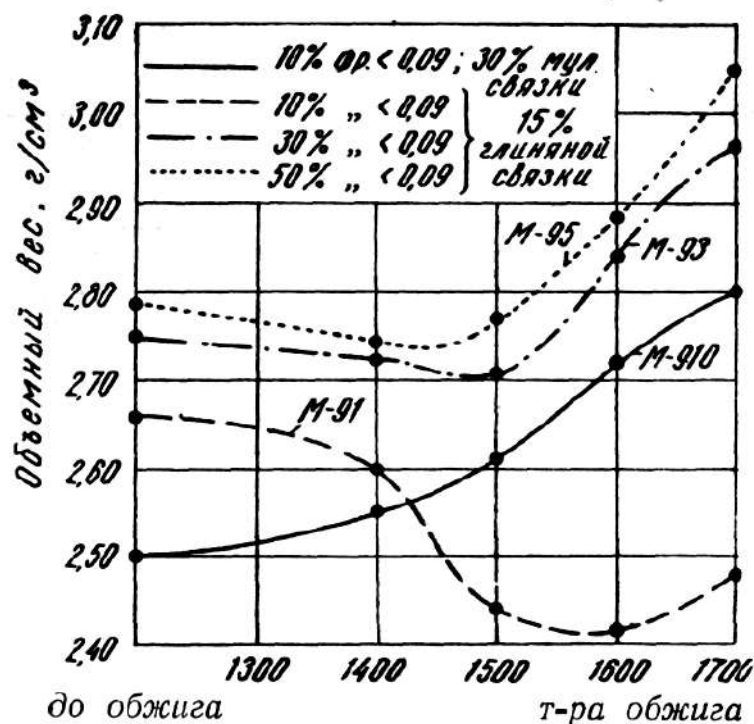


Рис. 4. Кривые спекания масс с наполнителем, содержащим 90 %  $Al_2O_3$

Масса на связке муллитового состава не обнаруживает, как и при наполнителях с меньшим содержанием  $Al_2O_3$ , роста и разрыхления в обжиге, последовательно уплотняясь во всем исследованном интервале температур.

Однако в отличие от предыдущей аналогичной массы (№ 810, табл. 4) в данном случае спекающее действие муллитовой связки не компенсирует весьма низкого содержания фракции  $< 0,09$  мм и низкой исходной плотности сырца; это выражается, в меньшей плотности массы 910 по сравнению с массами 93 и 95 при температурах 1600 и 1700°.

**Обсуждение результатов.** При сопоставлении данных по массам различного химико-минералогического состава видно, прежде всего, что явление роста и разрыхления, препятствующих спеканию черепка, не имеет места при отсутствии корунда в шамоте (наполнитель с 60 %

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Оно наблюдается в слабой степени при появлении в шамоте небольшого количества корунда (масса с 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и проявляется в весьма резкой форме при высоком содержании корунда в шамоте (наполнители с 80 и 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Эти результаты соответствуют данным предыдущих работ кафедры, говорящих об отсутствии разрыхления в массах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже 65 % [1, 12]. Вследствие этого граница появления разрыхления, отвечающая примерно содержанию 65 – 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в наполнителе, может считаться установленной с достаточной достоверностью.

Это дает основание полагать, что причиной роста черепка служит взаимодействие в обжиге глиняной связки с мелкокристаллическим  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащимся в наполнителе, протекающее наиболее интенсивно от 1400 до 1500° и ведущее к образованию «вторичного» муллита.

Такое «раздвигающее» действие вновь образующегося муллита на черепок вполне объяснимо, если учесть, что объем получаемых кристаллов муллита превосходит не только объем вступающих в реакцию кристаллов корунда, но даже и сумму объемов реагирующих частиц корунда и обожженного глинистого вещества.

Удельный вес смеси корунда и необожженного глинистого вещества (взятых в стехиометрическом соотношении для реакции муллитообразования) составляет около 3,15 при удельном весе муллита 3,0 – 3,1 (по последним опубликованным данным [13] – 3,03). Рост истинного объема вещества при муллитообразовании отвечает данным Э. К. Келера, наблюдавшего интенсивную муллитизацию и снижение удельного веса [10] мелкозернистых глинисто-корундовых масс в интервале 1350 – 1600°. Значительное (более чем на 0,10 г/см<sup>3</sup>) снижение удельного веса при температурах 1500 – 1600° в процессе

синтеза муллита из каолина и предварительно обожженного (т. е. превращенного в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) глинозема обнаружено также Л. Ф. Шулико.

По-видимому, возможность разрыхления (или «раздвигания») частиц многошамотного черепка вновь возникающими кристаллами муллита усиливается из-за того, что процесс их образования идет по ограниченной поверхности соприкосновения между связкой и зернистым наполнителем.

Данные петрографического исследования ряда прозрачных шлифов из обожженных черепков с муллито-корундовым наполнителем, проведенного Б. В. Ивановым в связи с одной из наших предыдущих работ, в общем, соответствуют описанному характеру поведения в обжиге компонентов массы». В них после обжига на  $1600^\circ$  обнаруживается единая высокомуллитизированная связующая масса, образовавшаяся при взаимодействии глинистой связки и наиболее мелких фракций наполнителя.

Вместе с тем в таких черепках, в отличие от масс с 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в наполнителе, наблюдаются, помимо нормальных пор, своеобразные щели. По ним более крупные зерна наполнителя, содержащие наряду с муллитом корунд, как бы отделились от соприкасавшейся с ними связки (рис. 5 и 6).

Приведенное объяснение разрыхления подтверждается также тем (см. табл. 5), что увеличение количества связки в массе (при наполнителе, богатом корундом) увеличивает пористость и затрудняет спекание черепка.



Рис. 5. Шлиф массы с наполнителем, содержащим 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 15 % фракции  $< 0,09$ .  $\times 76$

Очевидно, что с ростом содержания глиняной связки усиливается реакция муллитообразования, лимитируемая количеством реагирующей глины и определяющая разрыхление черепка.

При введении в массу в качестве связки смеси глины и высокодисперсного необожженного глинозема, т. е. в основном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , глинистое вещество реагирует в обжиге в первую очередь не с ранее образовавшимся корундом наполнителя, а с этим более активным глиноземом. Ввиду низкого удельного веса технического глинозема (около 3,5 вместо 3,9 – 4,0 для корунда) стехиометрическая смесь его с обожженным глинистым веществом имеет отнюдь не больший удельный вес по сравнению с муллитом (приблизительно 3,00 – 3,05); реакция в этом случае протекает без роста истинного объема вещества и сопровождается спеканием образующегося муллита.



Рис. 6. Шлиф массы с наполнителем, содержащим 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 15 % фракции  $< 0,09$ .  $\times 76$

Поскольку глинозем вводится в количестве, достаточном для связывания глинистого вещества, то полное устранение разрыхления в соответствующих массах объясняется прекращением взаимодействия глины с корундом наполнителя и рекристаллизационным спеканием муллитовой связки.

В чем же заключается специфическое влияние фракции  $< 0,09$  мм в муллито-корундовом наполнителе на спекание черепка? Очевидно, с ростом содержания указанной фракции наполнителя реакция между связкой и корундом наполнителя протекает по большей поверхности, более интенсивно и приводит к образованию высокодисперсного муллита, равномерно распределенного в массе и более способного к рекристаллизации. Именно поэтому рост черепка (в основном в интервале  $1400 - 1500^\circ$ ), имеющий место в таких высокодисперсных массах, компенсируется и перекрывается, при повышении температуры, интенсивным рекристаллизационным спеканием муллита.

Для масс с наиболее высоким содержанием  $Al_2O_3$  (например, при 90%-ном наполнителе) определенную роль в спекании, вероятно, играет не только рекристаллизация муллита, но и рекристаллизация корунда, содержащегося в наиболее мелких фракциях. Можно полагать, что масса 910 (с «крупным» шамотом и связкой муллитового состава) отстает по достигаемой плотности от высоких показателей масс 93 и 95 (см. табл. 6 и рис. 4) именно в связи с неблагоприятными условиями рекристаллизации в ней корунда.

Допустим, что корунд в частицах наполнителя  $< 0,09$  мм способен полностью и в первую очередь реагировать с глиняной связкой. Тогда для полного связывания в муллит кремнезема, содержащегося в 15 % введенной глины, стехиометрически необходимо 14 % такого корунда. Шамот с 80 %  $Al_2O_3$  (т. е. 35 – 40 % корунда), введенный в массу в количестве 85 %, дает 30 – 35 % корунда по отношению к общему весу массы. При наличии в таком шамоте 40 – 45 % фракции  $< 0,09$  мм, эта мелкая фракция даст те 14 % корунда, которые в максимально возможной степени свяжут введенную глину в муллит и, следовательно, в основном предотвратят взаимодействие глины с корундом, содержащимся в крупных зернах наполнителя.

Действительно, повышение содержания пылевидной фракции в «80%-ном» шамоте до 40 % оказывает положительное влияние на ход спекания черепка (см. табл. 4 и рис. 3), тогда как массы, содержащие 40 – 60 % пылевидной фракции, спекаются почти одинаково.

Эти данные подтверждают, что отрицательное влияние на последующее спекание черепка оказывает именно разрыхление, которое наступает при взаимодействии связки с корундом, содержащимся в более крупных (скажем  $> 0,1$  мм) зернах наполнителя.

Аналогичный подсчет для «90%-ного» шамота показывает, что в этом случае уже 25 – 30% фракции  $< 0,09$  мм содержат корунд в,

количестве, достаточном для связывания 15 % введенной глины и предотвращения ее взаимодействия с корундом крупных зерен наполнителя. В соответствии с этим масса 93 (см. табл. 6 и рис. 4) уже хорошо спекается и мало отличается по ходу спекания от массы 95.

Надо полагать, что приведенные данные удовлетворительно подтверждают высказанные положения об особенностях и механизме спекания масс с муллито-корундовым наполнителем. Очевидно, что поведение их в обжиге отнюдь не может быть сведено к спеканию глиняной связки и определяется, прежде всего, условиями химического взаимодействия между глиняной связкой и корундом наполнителя.

Рассмотренные экспериментальные материалы позволяют сделать и некоторые выводы, представляющие интерес для выбора способа изготовления синтетических муллитовых и корундо-муллитовых огнеупоров.

Введение в связку тонкомолотого глинозема при изготовлении таких огнеупоров должно, очевидно, представить ряд преимуществ, которые сводятся к следующему:

а) уменьшайся количество вводимого в массу синтетического шамота;

б) значительно облегчается помол весьма твердого шамота, так как уменьшается требуемое количество его пылевидной фракции, необходимое для сохранения одинаковой плотности и степени постоянства объема черепка изделий;

в) ввиду того, что составы изделий и наполнителя при введении глинозема в связку будут практически одинаковыми, создается возможность использования брака и боя изделий в качестве шамота, без снижения содержания  $Al_2O_3$  в черепке;



г) создается принципиальная возможность более широкого регулирования термической стойкости изделий путем варьирования и укрупнения зернового состава шамота.

Следует отметить, что общий расход технического глинозема (и в соответствии с этим требуемый объем мельниц для его измельчения до высокой дисперсности) при этом не увеличивается, так как при сохранении заданного содержания  $Al_2O_3$  в изделиях дополнительное введение глинозема в связку полностью компенсируется уменьшением количества синтезируемого шамота и некоторым снижением содержания  $Al_2O_3$  в шамоте.

Используемая схема производства, основанная на применении совместного помола глины и мелких фракций шамота, может быть сохранена с тем, чтобы в массу для совместного помола вводилась смесь измельченных глины и глинозема.

Судя по приведенным выше данным, требуемая температура обжига изделий или его продолжительность при введении глинозема в связку не повышается, а огневая усадка черепка остается в пределах, вполне допустимых для производства.

Таблица 7

Деформация под нагрузкой некоторых масс с муллитокорундовым наполнителем (обжиг при 1600 °С)

№ массы согласно табл. 4 и 3	Температуры деформации под нагрузкой, °С				
	Начало размягчения	4% сжатия	10% сжатия	20% сжатия	40% сжатия
75	1580	1640	1690	1750	1810
710	1570	1640	1700	1740	1800
81	1500	1590	1630	1700	Испытание не доведено до 40% сжатия
85	1550	1620	1660	1780	То же
810	1580	1650	1700	1790	То же

Следует, наконец, отметить, что согласно проведенным испытаниям введение в массу муллитовой связки способствует не в меньшей степени, чем большее содержание мелких фракций наполнителя, повышению температур размягчения черепка, что подтверждается данными табл. 7.

### **Выводы**

1. В высокоглиноземистых массах с синтетическим спекшимся наполнителем, содержащим свободный корунд, в обжиге наблюдается главным образом в интервале  $1400 - 1500^{\circ}$ <sup>3</sup> явление роста черепка, обусловленное химическим взаимодействием глиняной связки с корундом наполнителя.

2. При недостаточном содержании пылевидных фракций ( $< 0,09$  мм) в наполнителе этот рост вызывает своеобразное разрыхление черепка, препятствующее его спеканию даже при последующем повышении температуры до  $1600 - 1700^{\circ}$ .

3. Уменьшить рост черепка и вызвать его уплотнение уже в интервале  $1500 - 1600^{\circ}$  можно путем введения в шихту достаточного количества наполнителя фракции  $< 0,09$  мм, который при взаимодействии с глиняной связкой образует более равномерную муллитизированную массу, способную к рекристаллизации и спеканию. Величина требуемого содержания пылевидной фракции изменяется в зависимости от химического состава наполнителя и от количества введенной глиняной связки.

4. Применение взамен глиняной связки необожженной связки муллитового состава (глина + высокодисперсный необожженный

---

<sup>3</sup> Все экспериментально установленные и указанные в выводах температуры могут варьировать в зависимости от сырья и технологических условий. Так, например, при использовании часов-ярской глины взамен латненской ЛТ-1, а также при повышении продолжительности обжига и выдержки, температуры для всех стадий процесса, протекающего в обжиге, снизятся.

глинозем) позволяет даже при значительно пониженном содержании пылевидных фракций в муллитокорундовом наполнителе полностью устранить явление роста черепка и получить без повышения температуры обжига достаточно высокие показатели его плотности.

Эффективность этого технологического приема подтверждается результатами испытаний, выполненных на заводском оборудовании в производственном масштабе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1947, № 12.
2. С. А. Жихаревич и Л. Е. К Рушель. Огнеупоры, 1951, № 3.
3. Д. С. Рутман. Огнеупоры, 1951, № 2.
4. В. А. Рыбников. Стекло и керамика, 1949, № 9.
5. В. А. Рыбников. Стекло и керамика, 1950, № 2.
6. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. ДАН СССР, 1948, т. XII, № 6.
7. В. А. Брон и Д. П. Зегждач. Огнеупоры, 1950, № 4,
8. В. В Гончаров и А. Т. Клейнберг Огнеупоры, 1938, № 4
9. П. П. Будников. ДАН СССР, т. XLIX, № 3, 1945.
10. Э. К. Келер. Термомеханические свойства алюмосиликатных огнеупоров. Metallurgizdat, 1949.
11. Д. Н. Полубояринов и Г. П. Калига. Огнеупоры, 1951, № 6.
12. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1949, № 2.
13. Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов и В. В. Лапин. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1949.

Канд. техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(МХТИ им. Д.И. Менделеева)

## **К ВОПРОСУ О РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ<sup>1</sup>**

В настоящей статье мы остановимся главным образом на двух взаимосвязанных вопросах о рациональном выборе: а) состава (компонентов) масс для изготовления высокоглиноземистого шамота и б) состава (компонентов) масс для производства высокоглиноземистых изделий с высоким заданным содержанием  $Al_2O_3$ .

В соответствии с опытом производства Н.Е. Богуславский [1] применяет в качестве наполнителя (или «отощителя») высокоглиноземистый шамот из брикетированных смесей глины и тонкодисперсного глинозема, имея в виду, что получение заданного химического состава шамота и затем изделий обеспечивается подбором соотношения компонентов смеси в брикете.

Критически обсуждая ряд важных особенностей схемы изготовления шамота, участники дискуссии Д. Н. Полубояринов [2] и Д. С. Рутман [3] не отходят от этого принципа технологии. Из него исходят и авторы почти всех опубликованных сообщений и исследовательских работ, посвященных технологии синтетических высокоглиноземистых огнеупоров, изготавливаемых керамическим способом.

В противовес этой технологии, предусматривающей изготовление высокоглиноземистого брикета заданного состава из смесей огнеупорной глины и технического глинозема, В. А. Брон [4] выдвигает принципиально иное решение данного вопроса. Сущность его

---

<sup>1</sup> По поводу статей К. Е. Богуславского, В. А. Брона и др.

предложения сводится к тому, чтобы без введения глины в шихту из подвергнутого сухому помолу технического глинозема с добавкой  $TiO_2$  изготавливать корундовый шамот постоянного состава (т. е. содержащий, по-видимому, 97 – 98 %  $Al_2O_3$ ).

Корундовый шамот, спекающийся после полусухого брикетирования при умеренной температуре обжига ( $1500^\circ$ ), автор предлагает использовать для производства чисто корундовых огнеупоров и для корундо-муллитовых или муллитовых, чтобы содержание  $Al_2O_3$  в изделии регулировалось варьированием соотношения глиняной связки и шамота в шихте изделий.

Основными преимуществами такого способа В. А. Брон считает простоту предлагаемой схемы производства шамота и ее универсальность, благодаря которой один и тот же спекшийся молотый корунд может быть использован в производстве высокоглиноземистых огнеупоров любого заданного состава и даже для изготовления абразивных изделий. Тем самым устраняется необходимость какого-либо варьирования схемы производства высокоглиноземистого шамота в зависимости от изменения сортамента продукции в программе специализированного завода.

По нашему мнению, если преимущества предлагаемой В. А. Броном схемы изготовления корундового шамота и могут быть реализованы, то только в случае организации производства чисто корундовых изделий. Однако и применительно к этому случаю для объективного суждения о целесообразности такой упрощенной схемы данные, приведенные В. А. Броном и говорящие только о небольшой величине намола железа и низкой температуре отекания брикета, еще недостаточны.

Для вынесения правильного суждения необходимо располагать качественными показателями партии продукции, вылущенной автором по описанной упрощенной технологии.

Особенно важно для обоснованной оценки располагать показателями деформации под нагрузкой изделий из масс, содержащих до 0,4 % железа, в сочетании с добавкой  $TiO_2$  и некоторым количеством  $Na_2O$ , изготовленных к тому же на относительно неблагоприятной (большая усадка) связке из глинозема, не обожженной предварительно перед тонким измельчением.

Необходимость таких конкретных показателей ясна, если иметь в виду, что сочетание указанных окислов ( $Fe_2O_3 + TiO_2$ ), по данным Д. Н. Полубояринова [2], снижает температуру деформации под нагрузкой.

Изготовление дорогих корундовых огнеупоров без глиняной связки как раз и предназначено, прежде всего, реализовать высокие термомеханические свойства (температура начала размягчения около  $1900^\circ$ ), присущие чистому корунду при благоприятной структуре черепка. Если же не стремиться к максимальным температурам деформации под нагрузкой, то упрощения технологии синтетических корундовых огнеупоров можно достигнуть различными путями.

Не высказывая, таким образом (ввиду недостаточности сообщенных автором сведений), окончательного мнения о целесообразности предлагаемой В. А. Броном технологии корундовых изделий зернистой структуры, мы перейдем к вопросу о целесообразности применения данной схемы для муллитовых и корундо-муллитовых изделий.

Для производства этих более массовых типов высокоглиноземистой продукции принципиальная схема производства, предложенная В. А. Броном, представляется нам нерациональной и ошибочной по следующим причинам.

1. Регулирование химического состава изделий изменением соотношения глины и шамота в их шихте само по себе нерационально, так как для ряда заданных составов не позволяет применять наиболее эффективный многошамотный способ производства.

При использовании корундового шамота многошамотная технология может быть применена только для производства изделий, содержащих не менее 85 – 87 %  $Al_2O_3$ , выпуск которых далеко не всегда может быть признан обоснованным в технико-экономическом отношении.

Если даже считать, что предложение В. А. Брона не относится к производству изделий, содержащих 50 – 65 %  $Al_2O_3$ , учитывая, что для этого случая наиболее рационально ориентировать промышленность на использование вообще не технического глинозема, а природных алюмосиликатов силлиманитовой группы или диаспорового сырья, то и для изделий примерно муллитового состава количество огнеупорной глины, вводимой в качестве связки к корундовому шамоту, составит уже 40 – 50%.

2. В производстве изделий с корундовым (так же как и муллитокорундовым) наполнителем повышение содержания глиняной связки оказывает особенно резко отрицательное влияние, на что уже неоднократно указывалось в литературе [5, 6]. Это отрицательное влияние выражается в понижении плотности изделий под влиянием процесса разрыхления, вызываемого взаимодействием обожженной глиняной связки с корундом, содержащимся в наполнителе.

3. Имеющийся опыт, освещенный в литературе, указывает, что качество изделий из зернистого корунда (естественного или электроплавленного) на глинистой связке, даже при невысоком содержании ее, значительно уступает, особенно по показателям плотности, качеству изделий, получаемых из синтетического глинисто-

глиноземистого брикета. Пористость глинисто-корундовых изделий составляет обычно величину порядка 25 % [7, 8, 9] вместо 12 – 20 % для синтетических муллитовых и муллито-корундовых огнеупоров [5].

Очевидно, эта закономерность может быть в известной мере распространена и на изделия из зернистого корунда, полученного путем рекристаллизации.

4. Дробление и помол наиболее твердого чисто корундового шамота осуществляются намного труднее, чем муллито-корундовых и вызывают значительно больший намол железа.

5. В алюмосиликатных массах (в отличие от чисто корундовых) двуокись титана является довольно резко выраженным плавнем, введение которого в состав массы (в шамоте) может заметно отразиться на огнеупорных свойствах продукции.

Предложенные В. А. Броном упрощения и известная унификация способа производства шамота для синтетических высокоглиноземистых огнеупоров окажут, несомненно, отрицательное влияние на ведущие качественные показатели муллито-корундовых изделий – плотность, связанную с ней шлакоустойчивость, температуру деформации под нагрузкой. Это позволяет в основном отвергнуть рассматриваемый способ в качестве «универсального» и признать, что в лучшем случае он может быть рационально использован лишь в производстве собственно корундовых изделий.

Отдавая предпочтение практически внедренным способам производства, основанным на применении синтетического глинисто-глиноземистого шамота, мы не будем подробно разбирать вопрос о путях изготовления спекшегося высокоглиноземистого брикета.

По-видимому, почти все предлагаемые варианты помола глинозема, подготовки массы и способа обжига брикета могут, при правильном подборе технологических параметров, обеспечить



достаточно высокое качество синтетического шамота и являются в этом отношении более или менее равноценными.

Выбор того или иного из этих способов может быть убедительно обоснован только соответствующими экономическими расчетами.

Мы полагаем, что наиболее интенсивные, гигиенические и механизированные процессы успешно сочетаются в схеме, предусматривающей мокрый помол глинозема, дозировку компонентов в виде суспензии и обжиг шлама во вращающейся печи на газообразном или жидком топливе.

Единственный серьезный недостаток этой схемы, заключающийся в пылеуносе ценного материала, должен быть в основном устранен путем применения совершенной системы пылеулавливания. При этом необходимо иметь в виду, что уловленная пыль сможет быть полностью введена в брикетную массу, практически не нарушая ее состава.

Следует, наконец, остановиться на возможных путях упрощения технологии для тех высокоглиноземистых огнеупоров, которые должны содержать в своем состав от 65 – 70 до 85 – 90 %  $Al_2O_3$ . К указанной категории относится большая часть фактически выпускаемой высокоглиноземистой продукции и в том числе такой массовый вид изделий, как кирпич для кессонов мартеновских печей.

Сложность применяемых вариантов технологии таких высокоглиноземистых огнеупоров с муллито-корундовым шамотом в основном заключается в следующих факторах:

1) необходимость максимального содержания дорогостоящего шамота, вводимого в массу в количестве 85 – 90 %, что обуславливается отмеченным отрицательным влиянием глиняной связки в процессе обжига черепка;

2) необходимость измельчения столь большого количества особо твердого и плотного шамота до весьма высокого содержания

мельчайших фракций; так, например, к тонкоизмельчаемой части шамота (составляющей до двух третей от общего количества шамота) предъявляют требования содержания 90, 95 и даже 99 % частиц < 0,09 мм, требование это направлено на повышение плотности сырца и улучшение его спекания в обжиге;

3) необходимость применения длительного режима обжига для обеспечения удовлетворительного спекания при умеренных температурах (порядка 1500°) устраняет по возможности необратимое разрыхление и деформацию кирпича в обжиге.

На основании результатов исследований [6] и данных о выпуске крупных партий продукции на Щербинском заводе огнеупоров мы считаем, что технологический процесс производства высокоглиноземистых изделий может быть существенно облегчен путем применения синтетической «муллитовой» связки, представляющей высокодисперсную необожженную смесь огнеупорной глины и технического глинозема в соотношении от 1:1 до 1:1,5. При этом упрощении технологии качество получаемой продукции по меньшей мере не страдает или даже повышается.

Рассмотрим технологические преимущества, которые достигаются при введении необожженного глинозема в состав связки.

1. Рациональное количество синтетической связки (т. е. необожженной части в шихте изделий) составляет 25 – 30 %, так как она не вызывает тех отрицательных явлений, что глиняная связка. Тем самым содержание высокообжигаемого и трудноизмельчаемого шамота в шихте изделий снижается на 10 – 15 %. Усадка изделий остается при этом в допустимых пределах (объемная – до 8 – 10 %, что отвечает средней линейной – около 3 %).

2. Требования к содержанию пылевидных фракций шамота в шихте изделий значительно снижаются, что объясняется следующими

причинами: а) часть мелких фракций, необходимых в шихте для уплотнения сырца и спекания массы, вводится с техническим глиноземом и б) недостаток мелких фракций шамота в присутствии синтетической связки не вызывает специфических отрицательных явлений в обжиге («необратимое разрыхление»). Так, полученный заводской опыт изготовления кессонных изделий показывает, что в этом случае достаточно содержание около 40 % фракций  $< 0,09$  в шамоте.

Продолжительность измельчения мелких фракций шамота в периодических шаровых мельницах для получения такого количества пыли сокращается в несколько раз по сравнению с требованиями технологического процесса производства аналогичных изделий на глиняной связке.

3. Устранение синтетической связкой роста и возможности необратимого разрыхления в обжиге облегчит, по-видимому, подбор более экономичного режима обжига.

К этому следует добавить, что применение синтетической связки позволяет значительно более широко варьировать зерновой состав муллито-корундового шамота. Это должно оказаться важным для решения задачи изготовления высокоглиноземистых изделий повышенной термостойкости.

Способ изготовления муллитовых и муллито-корундовых изделий с синтетической связкой в корне противоположен способу, предлагаемому В. А. Броном. В первом случае содержание  $Al_2O_3$  в шамоте, благодаря введению глинозема в связку, несколько понижается по сравнению с ранее применявшейся технологией, а во втором – возрастает почти до 100 %; в соответственных направлениях меняется и твердость шамота; в первом случае происходит сближение химического состава связки и шамота, а во втором – разница между ними максимально возрастает.

Повышение химической однородности черепка с синтетической связкой является, очевидно, положительной стороной рассматриваемого метода не только при сравнении со схемой, предлагаемой В. А. Броном, но в известной степени и по сравнению со способами производства, применяемыми в настоящее время и предусмотренными в проектах, описанных Н. Е. Богуславским. Оно не только устраняет известные отрицательные явления в обжиге, но должно благоприятно влиять на рабочие свойства изделий.

Наконец, сближение химического состава шамота и изделий приводит к тому, что бой и брак производства смогут быть после помола использованы как добавка в шихту практически без изменения химического состава последней.

Возможность приготовления и введения в состав шихты смешанной глинисто-глиноземистой связки должна быть предусмотрена при создании специализированного завода или цеха для выпуска высокоглиноземистых огнеупоров и должна отразиться в соответствующих проектных решениях.

В зависимости от выбора сухого или мокрого способа помола глинозема для получения шамота, а также способа смешения и приготовления брикетной массы, эти проектные решения должны быть различными: по-видимому, целесообразно, чтобы способ приготовления синтетической связки по возможности совпадал со способом производства брикетной массы.

При сухом способе помола глинозема может быть предусмотрено последующее сухое смешение с глиной (при дополнительном помолу смешанного порошка) как для брикета, направляемого в обжиг, так и для синтетической связки. Возможные различия в дозировке компонентов для этих двух случаев отнюдь не мешают

использованию для помола и смешения аналогичных агрегатов или даже одного и того же агрегата.

Увеличение количества глинозема, измельчаемого для производства в целом, при этом не потребуются, так как за счет введения глинозема в связку соответственно уменьшится количество глинозема, вводимого в изделия через шамот.

Аналогичным образом можно использовать и схему мокрого помола и смешения брикетной массы, причем часть приготавливаемой связки может быть применена непосредственно в виде шликера для увлажнения шихты изделий. Однако в этом случае необходимо предусмотреть и удаление избыточной влаги из части смешанной связки и получение ее в виде порошка (например, путем сушки в распыленном состоянии).

Если в проекте предусмотрено обезвоживание массы для обжига ее на шамот в виде сухих брикетов (а не в виде шлама), то аналогичный способ обезвоживания с последующим измельчением в порошок можно применить и для получения связки.

Очевидно, независимо от выбранного способа приготовления синтетической связки, необходимо обеспечить ее транспортировку к месту составления шихты изделий, а также тщательное перемешивание связки с шамотом. Способы смешения шамота с синтетической связкой остаются те же, что и для смешения с глиной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Богуславский. Огнеупоры 1952, № 5.
2. Д. Н. Полубояринов. Огнеупоры 1952, № 8.

3. Д. С. Рутман. Огнеупоры, 1952, № 8.
4. В. А. Брон. Огнеупоры, 1953, № 2.
5. С. А. Жихаревич и Л. Е. Крушель. Огнеупоры, 1951, № 3.
6. Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1952, № 4.
7. А. Г. Елисеев и Б. А. Александровский. Минеральное сырье, 1942, № 9.
8. А. И. Захаров и Р. И. Розенберг. Труды керамического института, 1947, № 18. Л., БТИ МПСМ.
9. Д. Н. Полубояринов и В. Л. Балкевич. Огнеупоры, 1950, № 12.

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, З. К. СТЕРЛЯДКИНА  
(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

## **ОБЪЕМНО-СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПРИ ОБЖИГЕ МУЛЛИТО- КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ**

При изготовлении огнеупоров на основе муллито-корундового наполнителя и глиняной связки нередко наблюдается увеличение конечных размеров обожженных изделий по сравнению с размерами сырца [1, 2, 3]. Этот рост материала, как правило, связан с разрыхлением его структуры и увеличением пористости изделий. Отрицательное влияние процесса расширения на плотность обожженной продукции может проявляться и в тех случаях, когда готовое изделие не обнаружило роста, но усадка спекания лишь в незначительной степени перекрыла разрыхление черепка, имевшее место в ходе обжига при промежуточных температурах.

Настоящая работа предпринята с целью более полного выявления механизма расширения материала, его температурных пределов, а также для установления влияния основных технологических факторов на степень роста черепка и его способность к последующему спеканию. В отличие от предыдущих работ, оценивавших объемные изменения черепка путем сопоставления размеров образцов, обожженных при различных температурах (или сроках выдержки), в данном исследовании был принят способ непрерывного наблюдения за изменениями размеров в процессе нагревания. Образцы испытывались на приборе Келера и Веселовой [4], предназначенном для определения дополнительной усадки (или роста) огнеупоров при высоких температурах.

В качестве исходных материалов в работе были приняты часов-ярская глина марки 4-1, технический глинозем марки Г-1 и чистый электроплавленный корунд.

На основе мокромолотого технического глинозема и часов-ярской глины был изготовлен ряд синтетических наполнителей, различающихся по содержанию  $Al_2O_3$  (табл. 1).

Таблица 1

**Состав и свойства наполнителей**

Содержание компонентов, %		Температура обжига, °C	Химический состав, %			Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Кажущаяся пористость, %
часов-ярская глина	тонкоизмельченный глинозем		$Al_2O_3$	$SiO_2$	сумма плавней			
59,0	41,0	1575	64,2	32,1	3,7	2,65	0,3	0,8
48,0	52,0	1650	71,0	25,9	3,1	2,93	0,6	1,8
32,0	68,0	1650	80,6	17,2	2,2	3,07	0,4	1,2
32,0	68,0	1600	80,6	17,2	2,2	2,75	5,1	14,0
15,5	84,5	1650	90,3	8,3	1,1	3,41	0,2	0,7
Электроплавленный корунд			98,5	0,5	1,0	-	-	-

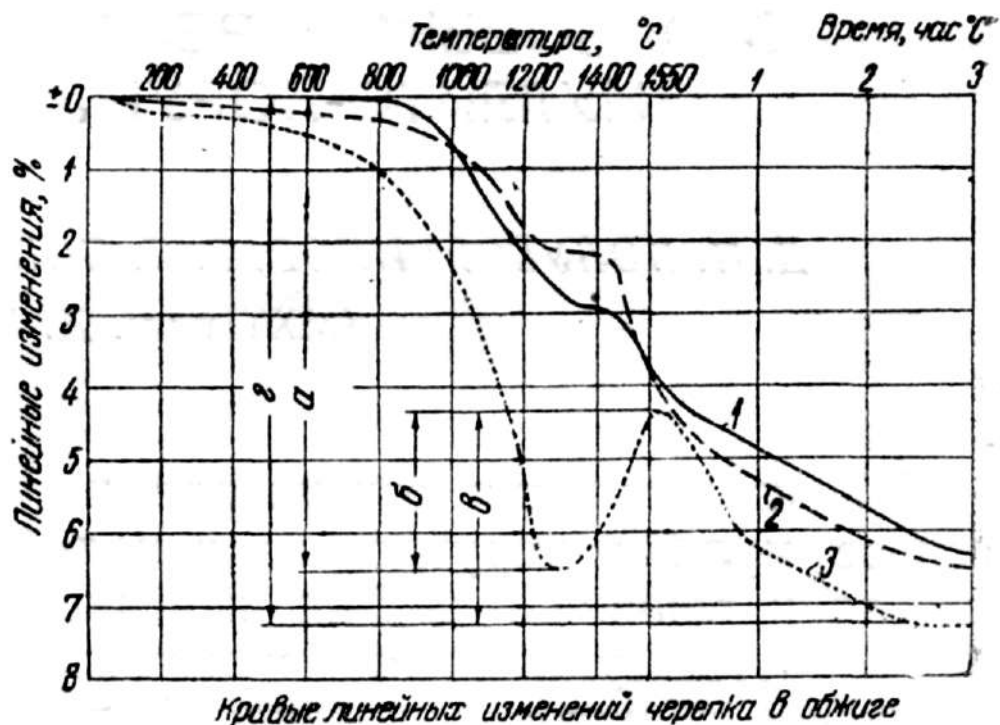
Из наполнителей путем их измельчения и рассевов были получены необходимые фракции: крупная 0,4 – 0,5 мм, средняя 0,1 – 0,2 мм и мелкая (или пылевидная) < 0,06 мм. В мелкой фракции частиц 0,01 – 0,06 мм было от 67 до 76 %; < 0,01 мм – от 24 до 33 %; ее расчетный среднеповерхностный диаметр от 18 до 20 м. Использованный электроплавленный корунд по зерновому составу (зерен 0,01 – 0,06 мм – 83 %; < 0,01 мм – 17 %) был близок к мелким фракциям обожженного наполнителя.



Массы из указанных наполнителей и глины составлялись шликерным методом, что исключало попадание крупных частиц глины или ее неравномерное распределение. Подсушенные до необходимой влажности и приведенные в порошкообразное состояние массы прессовали под давлением  $500 \text{ кг/см}^2$  в виде цилиндров ( $d = 25 \text{ мм}$ ,  $h = 50 \text{ мм}$ ) для определения объемных изменений при непрерывном нагревании. Испытания на приборе Келера и Веселовой проводились по следующему температурному режиму: подъем температуры до  $1200^\circ$  по  $7 - 8^\circ$  в минуту, от  $1200$  до  $1550^\circ$  по  $3 - 4^\circ$  в минуту.

При  $1550^\circ$  проводилась выдержка до окончания существенных линейных изменений. Выдержка прекращалась, когда линейные изменения за 10 мин. не превышали  $0,04 \%$ . Такой режим обеспечивал равномерный прогрев образца и возможность точного наблюдения линейных изменений, начиная с  $1200^\circ$ , т. е. в течение всего периода, когда может протекать реакция образования вторичного муллита [5]. Выдержка при  $1550^\circ$  обеспечивает окончание этой реакции (если она не завершится еще при подъеме температуры).

Результаты наблюдений наносились на график, где по оси абсцисс откладывалась температура ( $1550^\circ$ ) и затем время выдержки при  $1550^\circ$ , а по оси ординат – изменение высоты образца в процентах (см. рисунок с примерными кривыми).



В большинстве случаев на кривой наблюдается участок явного роста (кривая 3). В некоторых массах менее интенсивный процесс мулитообразования приводит только к остановке усадки (кривая 2) или к замедлению усадки (кривая 1).

На основании построенных кривых фиксировались интервал роста, т.е. температуры начала и конца роста (в соответствующих случаях — интервал прекращения или замедления усадки), а также величины линейных изменений (в %): 1) величина усадки образца до начала роста  $a$ ; 2) величина роста образца  $b$ ; 3) величина усадки после окончания  $в$ ; 4) общие линейные изменения в обжиге с соответствующим знаком  $z = -a + b - в$ .

После окончания обжига и охлаждения в криптоловой печи прибора определялись керамические показатели образцов. Кроме того, были обожжены аналогичные образцы в других условиях, в том числе был проведен длительный обжиг в периодическом горне Щербинского

завода огнеупоров вместе с высокоглиноземистым кессонным кирпичом (подъем температуры – 103 часа, выдержка при 1550° – 28 час).

**Влияние вторичного муллитообразования в тонкозернистых массах.** В табл. 2 приводятся результаты испытаний двух серий масс, содержащих пылевидные наполнители различного состава. В первой серии во все массы введено 20 % глины, что дает возможность исследовать влияние химического (и, соответственно, фазового) состава наполнителя при содержании глины, близком к обычному в многошамотном производстве; во второй серии к каждому из наполнителей, содержащих избыточный глинозем, глина добавлялась в таком количестве, чтобы в массе молекулярное соотношение  $Al_2O_3 : SiO_2$  точно соответствовало составу муллита. Чем выше исходное содержание корунда в наполнителе таких масс, тем больше количество добавляемой глины и предельное количество образующегося вторичного муллита. Расчет возможного количества образующегося муллита произведен следующим образом.

Содержание корунда в наполнителе подсчитано, исходя из того, что весь кремнезем, содержащийся в брикетной массе, связывается в муллит, а весь избыточный глинозем образует корунд. Этот расчет, в известной степени условный, так как при содержании плавней появляется расплав, а в образующемся из него стекле  $SiO_2$  содержится всегда значительно больше, чем  $Al_2O_3$ . Поэтому муллита в обожженном брикете меньше, чем по указанному расчету, а корунда – больше. Сопоставление экспериментальных данных некоторых авторов [6, 7, 8] показывает, что фактическое количество корунда в черепке по окончании муллитообразования может превышать расчетное примерно на 5 – 15 %.

Следующая часть расчета заключалась в сопоставлении количества избыточного кремнезема в глиняной связке, вычисляемого

по ее химическому составу, и количества свободного глинозема (корунда) в наполнителе. Предельное количество образующегося вторичного муллита находилось по тому окислу ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который находился в недостаточном количестве, и следовательно, лимитировал реакцию.

Во всех исследованных массах, содержащих 20 % глины, кроме массы с наполнителем, содержащим 71 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , расчетное количество вторичного муллита лимитировалось кремнеземом связки (а не корундом наполнителя) и поэтому оказалось одинаковым при различном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в брикете. Это положение становится тем более верным, если учесть, что фактическое количество корунда в наполнителе всегда превышает расчетное.

Реальное количество образующегося вторичного муллита в этих массах должно приближаться к расчетному, быть может, несколько уступая ему, вследствие связывания взаимодействующих окислов в стекло [9]. Только в массе с наполнителем, содержащим 71 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , реакцию лимитирует корунд и, вследствие повышенного содержания его в обожженном брикете, фактическое муллитообразование может несколько превышать расчетное.

Таблица 2

**Влияние химического состава пылевидного наполнителя и содержания огнеупорной глины**

Состав массы, %		Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		Объемный вес высушенного сырца, г/см <sup>3</sup>	Результаты испытания и обжига в печи прибора										Расчетное количество образующегося вторичного муллита, %
часов-ярская глина	наполнитель	в наполнителе	в массе		Температура, °С		Время выдержки при 1550 °С, мин.	Усадка до начала роста, %	Рост, %	Усадка после окончания роста, %	Общие линейные изменения по высоте образца, %	Объемный вес обожженных образцов, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %		
					начала роста	конца роста									
20	80	64,2	58,7	2,18	-	-	300	-	-	-	-5,94	2,40	14,2	-	
20	80	71,0	64,7	2,20	1300*	1400*	180	-	-	-	-6,26	2,52	13,9	5,1	
20	80	80,6	72,6	2,44	1300	1400	180	0,90	0,12	2,86	-3,64	2,52	20,7	26,8	
20	80	90,3	80,6	2,66	1300	1450	180	1,74	0,12	4,64	-6,26	3,04	5,2	26,8	
20	80	98,5	87,2	2,73	1300	1450	120	2,16	0,16	2,80	-4,80	2,94	20,5	26,8	
28	72	80,6	69,5	2,40	1300	1500	180	2,74	0,88	2,84	-4,70	2,61	13,0	37,9	
42	58	90,3	69,9	2,31	1300	1550**	300	6,22	2,12	3,88	-7,98	2,53	17,5	56,2	
50	50	98,5	69,8	2,35	1300	1550**	180	8,72	2,58	1,16	-7,30	2,56	5,1	66,9	

\* Рост данной массы по кривой не наблюдается. В таблице приведен температурный интервал резкого замедления хода усадки.

\*\* Окончание роста наступает к моменту начала выдержки.

В массах муллитового состава с различными наполнителями и с переменным количеством глины (от 28 до 50 %) ни один из окислов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) по расчету не является избыточным. Расчетное количество вторичного муллита в них пропорционально количеству введенной глины и должно быть близким к фактическому.

Из данных табл. 2 видно:

1. При обжиге первых двух масс на кривой объемных изменений не обнаруживается никакого роста. Однако в отличие от первой массы у второй наблюдается замедление усадки в соответствующем температурном интервале. Таким образом, некоторое увеличение истинного объема материала при реакции вторичного муллитообразования за счет небольшого количества корунда отражается на течении кривой, хотя и перекрывается одновременно протекающим обычным процессом спекания черепка.

2. При обжиге последующих трех масс наблюдается рост (практически одинаковый по величине), показывающий, что при образовании соответствующего количества вторичного муллита (< 25 %) расширение материала не перекрывается уже одновременным процессом спекания.

Различия в величине «усадки до начала роста» этих масс связаны, очевидно, с различным объемным содержанием глины, которое, при равном весовом содержании, увеличивается по мере увеличения удельного веса наполнителя. Различия в величине общей усадки и степени уплотнения зависят от различий в плотности сырца, а также от лучшей спекаемости дисперсных высокоглиноземистых масс содержащих 80 – 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по сравнению с массами, содержащими 70 – 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10].

3. В последующих массах муллитового состава наблюдается закономерное увеличение роста черепка по мере повышения содержания

$Al_2O_3$  в наполнителе. Величина роста приблизительно пропорциональна количеству введенной глины и соответственно количеству образующегося вторичного муллита. Показатель «усадка до роста» увеличивается с повышением содержания глины.

4. Температура начала роста во всех случаях лежит при  $1300^\circ$ , т. е. оказывается весьма близкой к ранее установленным температурам появления вторичного муллита  $1270 - 1300^\circ$  [5]. Температура окончания роста, в общем, повышается с увеличением количества образующегося вторичного муллита.

Таким образом, в массах с тонкоизмельченным (пылевидным) наполнителем величина наблюдаемого роста полностью соответствует количеству образующегося вторичного муллита. В производственных массах, содержащих примерно 15 – 20 % глины, возможное количество образующегося вторичного муллита не зависит от содержания  $Al_2O_3$  в наполнителе в пределах от 75 – 80 и до 100 %. Следовательно, при высокой степени измельчения наполнителя величина роста масс такого состава должна быть постоянной и практически несущественной.

Незначительный рост, несмотря на образование существенного количества вторичного муллита, связан с тем, что расширение материала за счет реакции и обычный процесс спекания мелкозернистого черепка в некоторой степени протекают одновременно и накладываются друг на друга. Для черепка из 20 % глины и 80 % наполнителя, содержащего 80,6 %  $Al_2O_3$ , удельный вес в интервале роста снижается с 3,21 до 3,14  $г/см^3$ . Если бы истинная пористость при этом не изменилась, то это соответствовало бы увеличению объема на 2,2% или линейному росту на 0,7 %. Между тем линейный рост при непрерывном наблюдении составил всего 0,12 %.

**Значение зернового состава муллито-корундового наполнителя.** Влияние зернового состава наполнителя на объемные

изменения изучалось для различных химических составов наполнителя. Характер этого влияния оказался одинаковым для всех муллитокорундовых составов. Для краткости роль этого фактора рассматривается лишь на массах со спекшимся шамотом, содержащим 80,6 %  $Al_2O_3$ . Кроме масс с отдельными фракциями, были испытаны варианты зернового состава, приближающиеся к производственным, с синтезом из фракций: 0,5 – 2,5 мм, 0,09 – 0,5 мм и < 0,09 мм (табл. 3).

Из данных табл. 3 по первым шести массам видно, что переход от пылевидного наполнителя к зернистым – средней или крупной фракции – резко влияет на все сравниваемые показатели. Исходная плотность сырца снижается, особенно при низком содержании глины (20 %), недостаточном для заполнения повышенного объема пор монодисперсного шамота; продолжительность роста черепка значительно, а степень роста резко увеличиваются; последующее спекание (после завершения роста) почти полностью устраняется. В результате получаются весьма рыхлые, пористые черепки с объемным весом намного ниже, чем у соответствующих сырцов. В массах муллитового состава (с 28 % глины) рост черепка и снижение его плотности еще более значительны.

Между массами со среднезернистым и крупнозернистым наполнителем нет существенной разницы в степени разрыхления черепка, хотя из показаний прибора следует, что степень роста крупнозернистых масс несколько ниже. Это зависит от того, что на них оказывает большее влияние некоторая деформация материала. Последняя протекает под влиянием нагрузки (около  $0,05 \text{ кг/см}^2$ ) штампов прибора. Деформация более заметна в массах с более крупными участками связующей глины, размягчающейся при высоких температурах (1500 – 1550°). Фактическая степень разрыхления крупнозернистых масс не меньше разрыхления среднезернистых, о чем



свидетельствует линейный рост, рассчитанный по изменению объема образцов.

Рентгеновские анализы фазового состава обожженных образцов показали, что чем крупнее размеры зерна наполнителя (в пределах от  $< 0,06$  до  $0,4 - 0,5$  мм) в массах муллитового химического состава, тем большее количество непрореагировавшего корунда остается в черепке. Это объясняется уменьшенной реакционной поверхностью зерна наполнителя. Таким образом, зернистые массы растут значительно больше при меньшем количестве образующегося вторичного муллита.

Это видимое противоречие объясняется резкими различиями в самом механизме роста при взаимодействии глины с пылевидным шамотом или с зернистым шамотом, не содержащим мелких фракций. В первом случае образование вторичного муллита протекает по большой поверхности мелких фракций. Процесс идет быстро, и мелкокристаллический муллит распределяется практически по всему объему массы; в результате объем массы несколько возрастает, но пористость не увеличивается, а при последующем нагревании однородный дисперсный материал интенсивно спекается. Во втором случае муллит образуется по сравнительно ограниченной поверхности крупных зерен наполнителя, к которой диффундирует избыточный кремнезем глины. Эти зерна, представляющие своего рода скелет массы, растут с поверхности и раздвигают черепок в целом. Рост массы значительно выше, чем тот, который соответствовал бы снижению ее среднего удельного веса. В черепке образуются крупные щелевидные поры [2] и создается значительная неоднородность по фазовому составу, так как внутри зерен наполнителя остается значительное количество корунда, на поверхности крупных зерен образуется наибольшее количество муллита, а на участках введенной глины может сохраняться некоторый избыток кремнезема (в виде вязкого расплава).

Таблица 3

Влияние зернового состава наполнителя, содержащего 80,6 %  $Al_2O_3$ 

Состав массы, %		Содержание в массе, %	Зерновой состав наполнителя		Объемный вес высушенного сырца, г/см <sup>3</sup>	Результаты испытания и обжига в печи прибора											Результаты длительного заводского обжига при 1550 °С			
часов-ярская глина	наполнитель		Размер фракции, мм	%		Температура, °С	начала роста	конца роста	время окончания роста при выдержке, мин.	время выдержки при 1550 °С, мин.	усадка до начала роста, %	рост, %	усадка после окончания роста, %	общие линейные изменения по высоте образца, %	линейная усадка, рассчитанная по изменению объема, %	объемный вес обожженного образца, г/см <sup>3</sup>	пористость, %	расчетная линейная усадка, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>	пористость, %
20	80	72,6	<0,06	100	2,44	1300	1400	-	180	0,90	0,12	2,86	-3,64	-3,0	2,52	20,7	-6,5	2,85	8,0	
20	80	72,6	0,1-0,2	100	2,25	1300	1550	60	180	0,40	2,02	0,10	+1,52	+2,0	2,01	36,4	+1,8	2,02	36,2	
20	80	72,6	0,4-0,5	100	2,23	1300	1550	40	180	0,60	1,76	0,14	+1,02	+2,5	1,97	37,6	+2,3	1,98	34,6	
28	72	69,4	<0,06	100	2,40	1300	1500	-	180	2,74	0,88	2,84	-4,70	-4,3	2,61	13,0	-6,9	2,84	0,3	
28	72	69,4	0,1-0,2	100	2,37	1300	1550	70	180	0,82	4,26	0,20	+3,24	+4,4	1,99	37,4	+5,5	1,95	36,7	
28	72	69,4	0,4-0,5	100	2,36	1300	1550	90	180	0,74	3,60	0,14	+2,72	+5,4	1,95	35,9	+5,4	1,95	35,7	
20	80	72,6	0,5-2,5	35	2,56	1300	1550	-	120	1,10	0,52	1,54	-2,12	-1,2	2,55	18,0	-	-	-	
			0,09-0,5	20																
			<0,09	45																
20	80	72,6	0,5-2,5	25	2,53	1300	1550	-	120	1,42	0,50	1,92	-2,82	-1,7	2,57	17,7	-	-	-	
			0,09-0,5	15																
			<0,09	60																
20	80	72,6	0,5-2,5	15	2,50	1300	1500	-	120	1,72	0,40	2,00	-3,32	-2,2	2,58	17,2	-	-	-	
			0,09-0,5	10																
			<0,09	75																

Такое строение черепка препятствует его спеканию (не говоря уже о том, что спекание любых керамических материалов при отсутствии или недостатке мелких фракций бывает сильно затруднено).

Значение рассмотренных вариантов заключается в том, что они отчетливо устанавливают различия в характере взаимодействия кремнезема связки с корундом наполнителя, в зависимости от размера его зерен. Однако, практически, массы из одних пылевидных фракций и, тем более, массы без пылевидных фракций в производстве огнеупоров не используются.

Объемные изменения масс с наполнителем синтетического зернового состава при трех различных случаях содержания мелких фракций ( $< 0,09$  мм) показаны в последних строках табл. 3. Величина роста оказалась почти постоянной. Несмотря на то, что первая из этих масс содержит в общей сложности 55 % фракций от 0,1 до 2,5 мм, расширение черепка было в несколько раз меньше, чем у массы с монофракционным наполнителем 0,1 – 0,2 мм.

Это объясняется тем, что в массах с различной величиной зерен наполнителя кремнезем глины входит в реакцию в основном с корундом, содержащимся в тонких фракциях, вследствие их наибольшей удельной поверхности. Если в самых тонких, равномерно распределенных фракциях наполнителя достаточно корунда для связывания всего избыточного кремнезема из глиняного компонента массы, то реакция между кремнеземом и корундом, содержащимся в средних и, в особенности, в крупных фракциях наполнителя, может протекать лишь в незначительной степени.

В данном наполнителе общее содержание корунда достигает не менее 40 %, а в составе фракции  $< 0,09$  мм – не менее 15 – 17 % (по отношению к весу всей массы). Между тем глина, введенная в массу в количестве 20 %, способна связать до 19 % корунда.

Следовательно, взаимодействие глины с корундом, содержащимся в крупных и средних фракциях, будет протекать лишь в весьма ограниченном размере; поэтому дальнейшее повышение содержания тонких фракций не может существенно изменить характер реакции и снизить рост черепка. С другой стороны, было показано [2], что недостаток в массе тонких фракций муллито-корундового наполнителя ведет к увеличению роста черепка.

При изготовлении плотных высокоглиноземистых огнеупоров на глиняной связке следует подбирать зерновой состав наполнителя в связи с его химическим составом таким образом, чтобы по возможности предотвратить вовлечение корунда средних фракций в реакцию образования вторичного муллита.

Существенную положительную роль в этом может играть разрывность в зерновом составе наполнителя и высокая степень измельчения вводимых тонких фракций. При достаточном количестве наполнителя, вводимого вместе с глиной в смесь совместного помола, и весьма тонком измельчении этой смеси она фактически приближается (по химическому составу и по реакционной способности) к необожженной муллитовой связке. На практике это приводит к хорошим производственным результатам [3].

Приведенные соображения, касающиеся образования вторичного муллита, не исчерпывают вопроса о подборе зернового состава высокоглиноземистых масс. Необходимо также учитывать влияние зернового состава на плотность сырца и на весь процесс его спекания в обжиге, включающий два интервала усадки (до и после роста). Полное освещение этого вопроса не входит в задачу данной работы, однако значение спекаемости иллюстрируется и данными табл. 3.

Несмотря на меньшую плотность в сырце и на практически одинаковый рост в интервале 1300 – 1550°, повышение содержания

тонких фракций в наполнителе (с 45 до 75 %) приводит к получению более плотного черепка уже после двухчасовой выдержки при 1550°.

**Влияние степени измельчения глины.** Для изучения влияния этого фактора было составлено несколько масс с наполнителем, содержащим 80,6 %  $Al_2O_3$  при постоянном его зерновом составе (0,5 – 2,5 мм – 25 %; 0,09 – 0,5 мм – 15 %, < 0,09 мм – 60 %)¹. В виде шликера в указанные массы вводилась только одна четверть от общего количества связки (т.е. 5 % глины), а остальная глина (15 %) добавлялась в виде порошка различной крупности (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние степени измельчения глиняной связки**

Размер зерен сухой глины, мм	Объемный вес высушенного сырья, г/см³	Результаты испытания и обжига в печи прибора							Результаты длительного заводского обжига при 1550°С		
		температурный интервал роста, °С	время окончания роста при выдержке, мин	рост, %	общие линейные изменения по высоте образца, %	линейная усадка, рассчитанная по измененному объему, %	объемный вес, г/см³	кажущаяся пористость, %	расчетная линейная усадка, %	объемный вес, г/см³	кажущаяся пористость, %
<0,06	2,45	1300-1550	-	0,76	-1,04	-0,1	2,39	23,4	-2,1	2,54	18,0
<0,2	2,41	1300-1550	20	0,72	-1,26	-0,1	2,35	24,4	-1,8	2,47	21,7
0,1-0,2	2,31	1300-1550	30	0,68	-1,04	+0,1	2,23	28,8	-1,8	2,37	23,5
0,1-0,5	2,27	1300-1550	40	0,82	-0,98	+0,3	2,17	29,9	-0,3	2,21	27,2

¹ Этот зерновой состав соблюдался и при изучении других технологических факторов, освещаемых ниже.

Рост и усадка черепка при испытании на приборе почти не изменяются при укрупнении глиняной связки. Несколько удлиняется лишь время роста, т.е. задержка окончания процесса муллитобразования. Если судить по изменению объемного веса, то по мере укрупнения зерен глины суммарные линейные эффекты весьма мало изменяются, переходя от очень незначительной усадки к столь же значительному росту. Заметно снижается конечная величина усадок при длительном обжиге в заводской печи.

По сравнению с влиянием зернового состава наполнителя, на объемные изменения, сопровождающие образование вторичного муллита, влияние зернового состава глиняной связки незначительно. Это противоречит точке зрения Дудаевского [3] о решающем значении крупных зерен глины для разрыхления высокоглиноземистого черепка.

Влияние зернового состава глины на плотность обожженного изделия весьма велико. Отрицательное влияние введения глины в более крупных зернах в первую очередь обусловлено уменьшением плотности сырца. Кроме того, менее равномерное распределение глины затрудняет спекание материала в обжиге.

Отдельные опыты показали, что влияние давления прессования высокоглиноземистого сырца на величину и характер его объемных изменений в обжиге глины еще меньше, чем влияние степени измельчения глины. Высокое прессовое давление, вызывающее значительное повышение плотности сырца, отражается примерно в такой же степени и на плотности обожженной продукции. О значении некоторых других изученных факторов приводим лишь краткие обобщающие данные.

**Влияние температурного режима обжига.** Изучение влияния температурного фактора на объемные изменения черепка показало, что рост, начавшийся при 1300 – 1350°, протекает так медленно, что не

оканчивается по истечении нескольких часов выдержки. Значительно увеличивается интенсивность роста, если выдержка проводится при 1400 – 1450°. Вместе с увеличением роста уменьшается объемный и удельный вес обожженного материала.

При 1450° рост практически заканчивается в течение часа. При дальнейшем повышении температуры обжига время окончания роста сокращалось, и общая величина его уменьшилась.

Общий рост черепка меньше, а плотность черепка несколько выше и в случае повышения скорости подъема температуры в интервале 1200 – 1550° с 3 до 10° в минуту. В зависимости от этого фактора рост по одной и той же массе изменялся примерно с 0,7 – 0,8 до 0,5 %. Таким образом, искусственное смещение процесса муллитобразования и роста в область более высоких температур оказывает известное положительное влияние, связанное с тем, что реакция протекает в присутствии большего количества жидкой фазы, препятствующей разрыхлению черепка. Однако практическое использование этого фактора весьма затруднительно, так как эффект достигается лишь высокой скоростью подъема температуры, недостижимой при обжиге огнеупоров в промышленных печах.

**Влияние предварительной термической обработки наполнителя.** Повышение пористости наполнителя путем снижения температуры его обжига с 1650 до 1600° (см. табл. 1) оказывает существенное влияние на процесс роста черепка. Величина роста уменьшается в несколько раз, причем это снижение не может быть отнесено за счет одновременной усадки наполнителя, так как весь процесс расширения черепка протекает при 1300 – 1550°, т. е. при более низкой температуре, чем температура обжига обоих сравниваемых наполнителей. Изучение особенностей процесса дает основание полагать, что при пористом наполнителе реакция муллитобразования

протекает не только по поверхности зерен, но и частично в порах, куда проникает диффундирующий кремнеземистый расплав. При таком механизме реакции, сопровождающейся частичным заполнением пор высокоглиноземистого шамота, легко объяснить наблюдавшееся снижение роста и повышение конечной плотности массы с несколько «недожженным» наполнителем. Оптимальные результаты по плотности изделия получаются при повышении водопоглощения высокоглиноземистого брикета от 0,0 – 1,0 до 2 – 3 % (что соответствует пористости 5 – 10 %). Это указывает на нецелесообразность стремления к использованию предельно спекшегося муллито-корундового шамота.

Использование высокоглиноземистого шамота с водопоглощением 2 – 3% не имеет по своей идее ничего общего с «методом низкоожженного шамота»: повышение плотности в этом случае достигается не за счет совместной усадки связки и шамота, а за счет более благоприятных условий химического взаимодействия избыточного кремнезема обожженной связки с корундом наполнителя.

**Влияние технического глинозема, вводимого в массу.** Ранее отмечалось [2] устранение роста зернистого муллито-корундового черепка при введении в связку высокодисперсного глинозема в количестве, обеспечивающем ее муллитовый состав. В данной работе этот вопрос подвергался более подробному изучению.

Сперва исследовались массы муллитового состава, полученные из глины и высокодисперсного глинозема различной предварительной термической обработки. Из этих масс наименьший рост (всего 0,4 %) показала масса из глины и технического глинозема. Это обусловлено высоким содержанием  $\gamma$ -формы в исходном техническом глиноземе и незавершенностью ее перехода в  $\alpha$ -форму до температуры начала роста (1300°). Расчет же показывает, что при взаимодействии  $\gamma$ -глинозема с кремнеземом связки, удельный вес системы не снижается. Массы с



глиноземом, обожженным при 1450 и 1600°, имели одинаковый характер кривых линейных изменений, однако во втором случае рост был больше (1,24 % вместо 0,8 %), что может быть связано со степенью кристаллизации корунда. Массы муллитового состава с высокообожженным глиноземом занимают по величине роста промежуточное положение между массами муллитового состава с мелкозернистым электроплавленным корундовым наполнителем (величина роста 2,58 %) и аналогичными массами с техническим глиноземом.

Затем технический глинозем вводился в различных количествах в массы с муллито-корундовым наполнителем, взамен тонкой ( $< 0,09$  мм) фракции последнего. Такое введение технического глинозема снижает величину роста черепка и улучшает его последующее уплотнение в обжиге. Масса, в которую технический глинозем введен в количестве, достаточном для связывания всего свободного кремнезема глины, не показала роста в обжиге. Вместе с тем, следует учитывать, что неоднократно рекомендованное [11, 12, 13, 14] введение технического глинозема в связку ведет к заметному снижению объемного веса сырца и к соответствующему увеличению его усадки в обжиге.

### **Выводы**

Принятая методика исследования дала возможность выявить динамику объемных изменений, связанных с реакцией образования вторичного муллита, и охарактеризовать влияние основных факторов на этот процесс, имеющий серьезное значение для технологии высокоглиноземистых огнеупоров. Не повторяя положений о причинах и закономерностях процесса расширения, перечислим следующие практически применимые способы уменьшения или устранения подъема температуры и повышения способности материала к дальнейшему спеканию в стадии завершения обжига:

1. Введение в массу весьма ограниченного количества глиняной связки с целью уменьшения количества образующегося вторичного муллита.

2. Применение наполнителя, содержащего наиболее тонкие (пылевидные) фракции в количестве, достаточном для протекания реакции муллитообразования в основном с корундом, который содержится в этих фракциях (т.е. практически без вовлечения в реакцию корунда из средних и крупных фракций наполнителя).

3. Применение способов подготовки массы, обеспечивающих равномерное распределение тонкоизмельченного глиняного компонента в тонкодисперсной фракции наполнителя.

4. Применение муллито-корундового наполнителя, не доведенного до полного спекания (до нулевой пористости).

5. Введение в состав массы некоторого количества измельченного технического глинозема, с соответствующим снижением количества тонкой фракции наполнителя, содержащего корунд.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1947, № 12.
2. Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1952, № 4.
3. Д. С. Рутман и Л. В. Виноградова. Огнеупоры, 1954, № 4.
4. Э. К. Келер и З. И. Веселова. Огнеупоры, 1954, № 1.
5. А. В. Безносикова и Д. Н. Полубояринов. ДАН СССР, 1955, т. 100, № 4.
6. Э. К. Келер. Термомеханические свойства алюмосиликатных огнеупоров. Металлургиздат, 1949.
7. Б. О. Вичула и А. Л. Роберте. Рифректори джорнэл, 1950, т. 26, № 12.
8. Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский. ДАН СССР, 1948, т. 62, № 6.

9. В. В. Гончаров и А. Т. Клейнберг. Огнеупоры, 1938, № 4.
10. Д. Н. Полубояринов и Т. И. Ряховская. Огнеупоры, 1954, № 6.
11. В. А. Рыбников. Стекло и керамика, 1949, № 9.
12. В. А. Рыбников. Стекло и керамика, 1950, № 2.
13. Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1953, № 4.
14. Л. Д. Салганик. Огнеупоры, 1954, № 3.

Л. В. ВИНОГРАДОВА, Д. С. РУТМАН

(Подольский завод)

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(МХТИ им. Д.И. Менделеева)

## **ОПЫТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ТЕРМОСТОЙКИХ МУЛЛИТО- КОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ПОДОЛЬСКОМ ЗАВОДЕ ОГНЕУПОРОВ**

По заданию Подольского завода кафедрой технологии керамики и огнеупоров МХТИ им. Д.И. Менделеева было исследовано влияние основных технологических факторов на термическую стойкость и постоянство объема высокоглиноземистых огнеупоров, изготавливаемых на основе технического глинозема.

Особое внимание в лабораторных работах было уделено вопросу о том, насколько сохраняется или снижается термостойкость такого огнеупора в результате дополнительного спекания при воздействии максимально высоких температур – около 1700°. Практическое значение этого вопроса весьма велико, так как опыт свидетельствует о том, что выпускаемые заводом плотные мелкозернистые огнеупоры (например, кессонные), резко снижают свою термостойкость в службе и интенсивно скалываются при периодическом воздействии столь высоких температур даже, в том случае, если их первоначальная термостойкость (определяемая стандартным методом) удовлетворительна.

Исследование показало, что для получения изделий термостойких в службе важно обеспечивать высокое содержание  $Al_2O_3$  (порядка 85 %) в высокоглиноземистом наполнителе и, в особенности, необходимо ввести в массу большое количество крупных фракций наполнителя – крупнее 0,5 – 1 мм. Было установлено, что соответствующим подбором

зернового состава можно обеспечить сочетание высокой термостойкости и постоянства объема с низкой пористостью материала.

На основании исследования был разработан технологический процесс применительно к условиям работы завода, после чего завод выпустил несколько партий термостойких высокоглиноземистых огнеупоров.

Спекшийся наполнитель с водопоглощением 1,5 – 2,0 %, содержащий около 84 %  $Al_2O_3$ , был получен по обычной схеме, применяемой заводом (см. журнал «Огнеупоры» № 2, 1951 г.) с обжигом во вращающейся печи при 1670 – 1690°.

После дробления из наполнителя высеяна крупная фракция 1 – 3,0 мм. Фракции наполнителя 0 – 1 мм и > 3,0 мм подвергались помолу в периодической шаровой мельнице до 5%-ного остатка на сите 4900. Из 76 % этой мелкой фракции и 24 % глины Ч-1 была приготовлена «смесь совместного помола» (продолжительность смешения в шаровой мельнице – 2 часа). Из 49 % крупной фракции и 51 % смеси совместного помола была изготовлена масса (замачивание глиняным шликером, обработка в смесительных бегунах).

Конечный состав массы: 13 % глины Ч-1; 87 % наполнителя. Средний зерновой состав массы: > 3 мм – 1,0 %; 2 – 3 мм – 20,2 %; 1 – 2 мм – 25,7%; 0,5 – 1 мм – 1,8 %; 0,09 – 0,5 мм – 2,3 %; < 0,09 мм – 49 %.

Масса с влажностью 5,2 % прессовалась на прессе СМ-583 в форме для нормального кирпича при первичном гидравлическом давлении 50 ат и вторичном 140 – 150 ат (что соответствует удельному давлению ~ 240 кГ/см<sup>2</sup>).

Средний объемный вес сырца по обмеру 2,87 г/см<sup>3</sup>. (Очевидно, при применении прессов высокого давления плотность сырца, а также готовых изделий может быть дополнительно повышена).

Обжиг осуществлялся в периодическом горне с выдержкой в течение 24 час. при конечной температуре в интервале 1500 – 1550°.

Средняя (по трем направлениям) усадка в обжиге – 0,7 %.

Средние показатели обожженных изделий: содержание  $Al_2O_3 + TiO_2$  77 %; пористость 15,2 %; объемный вес 2,76 г/см<sup>3</sup>; предел прочности при сжатии 682 кг/см<sup>2</sup>; начало размягчения при 1520°; 40 % сжатия при 1750°.

Дополнительная усадка обожженных изделий при 1750° с выдержкой 4 часа по обмеру – 1,0 %; определенная объемным методом – 1,2 %. (В аналогичных условиях испытания кессонные кирпичи, изготовленные Подольским заводом, клинкеруются, давая дополнительную усадку 2,5 – 3,0 %).

**Термическая стойкость.** Все кирпичи выдерживают 25 теплосмен без разрушения и практически без появления трещин. Единичные кирпичи, испытывавшиеся до 20 % потери веса, выдержали от 60 до 160 теплосмен.

Следует отметить, что производственные опыты показали возможность упрощения описанной технологии, если не стремиться к максимально высокой плотности термостойкого высокоглиноземистого огнеупора. Были выпущены изделия с меньшей степенью отдельного измельчения тонкой фракции шамота, что вызвало повышение содержания в массе средних фракций (0,09 – 0,5 мм) с 2,0 – 2,5 до 12 – 13 %. При соблюдении всех остальных условий технологического процесса практически неизменных, полученный огнеупор, в связи с некоторым ростом в обжиге, имел пористость 17,6 % и объемный вес 2,67 г/см<sup>3</sup>; показатели его постоянства объема, термостойкости и деформации под нагрузкой практически не отличались от описанных.

**Испытание в службе.** В стенах и своде высокотемпературного лабораторного горна, работающего при 1700 – 1750°, с быстрым

нагреванием и охлаждением, изделия обнаружили высокую стойкость. После пятидесяти обжигов (в том числе 21 обжиг при 1600° и выше) футеровка находится в отличном состоянии. Отколов кирпича нет, швы не разошлись. На кирпичах почти нет даже отдельных тонких трещин.

Иначе ведет себя футеровка аналогичного горна из кессонного кирпича. Уже после 10 обжигов кирпич сильно растрескался и стал выкрашиваться. После скалывания первого слоя толщиной 20 – 30 мм начал скалываться второй слой. После 50 обжигов футеровка сильно разрушена – особенно в своде – и близка к выходу из строя (рис. 1).



Рис. 1. Характер разрушения свода из кессонного кирпича (снимок повернут на 180°)

Кроме лабораторных горнов, термостойкий высокоглиноземистый огнеупор испытывался в периодически работающей высокотемпературной циклонной пылеугольной топке с жидким шлакоудалением в МВТУ им. Баумана (температура 1600°, скорость дутья – 150 м/сек). Состояние футеровки после 10 запусков и 17,5 час. суммарной работы зафиксировано фотоснимком (рис. 2). В этой топке одновременно испытывались корундовый 1, термостойкий муллитокорундовый 2 и кессонный муллитокорундовый 3 кирпичи. Из рисунка видно, что корундовый и кессонный кирпичи сильно растрескались. На термостойком кирпиче 2 трещин нет.

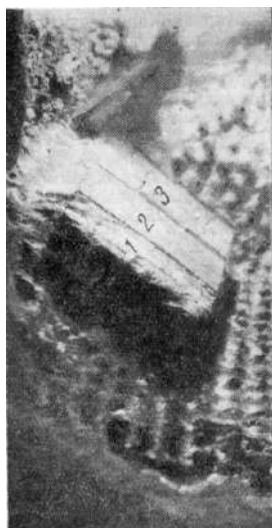


Рис. 2. Корундовый, термостойкий, кессонный кирпич после 17,25 часа работы. Характер разрушения высокоглиноземистого огнеупора в циклонной топке

Воздействие жидкого топливного шлака не вызвало заметного разъедания термостойких огнеупоров, как и кессонного, и плотного корундового огнеупора.

### **Выводы**

1. Разработана и освоена на Подольском заводе технология муллито-корундовых огнеупоров, отличающихся весьма высокой термостойкостью и удовлетворительным постоянством объема при максимально высоких температурах.

2. При разрывном зерновом составе крупнозернистой высокоглиноземистой массы и подготовке ее мелкозернистой части совместным помолом глины и наполнителя, удастся сочетать указанные свойства изделий с их высокой плотностью.

3. Испытания в тяжелых условиях службы при температуре до  $1750^{\circ}$ , а также при  $1600^{\circ}$  в условиях интенсивного воздействия топливного шлака подтверждают высокую стойкость полученного огнеупора.



Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ и И. Г. ДАВИДЯН

(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **ОБ АНИЗОТРОПИИ СТРУКТУРЫ ПРЕССОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Явление анизотропии структуры, выражающееся, в частности, в неодинаковой усадке по различным направлениям и объясняемое возникновением в процессе формования определенной преимущественной ориентации частиц глинистых минералов, известно для ряда плоских и полых тонкостенных изделий из пластичных фарфоровых и фаянсовых масс [1]. При формовании изделий из глинистых масс на ленточных прессах также возникает в той или иной степени слоистая структура. В неблагоприятных случаях она может быть резко выраженной и вызывать брак продукции.

В литературе имеются указания о наличии и характере ориентированной структуры в металлокерамических изделиях [2].

При прессовании огнеупоров, а также изделий строительной и технической керамики из порошкообразных масс расслаивание привлекает внимание производителей и исследователей, главным образом, в тех случаях, когда возникают недопустимые дефекты – так называемые перепрессовочные трещины. Естественно предположить, что и в тех случаях, когда внешние признаки расслаивания еще не появляются, внутренняя структура изделий может быть в какой-то степени ориентированной или слоистой. В практике производства огнеупоров и технической керамики известно явление неодинаковой по различным направлениям огневой усадки сырца, которое может быть связано с сохранением ориентированной структуры и в обожженных изделиях. Материалы о неодинаковой усадке в направлении прессования

и в плоскости, перпендикулярной к направлению прессования приводятся в литературе [3, 4, 5, 6].

Анизотропия структуры изделий может возникнуть в процессе засыпки и прессования порошка. На нее могут воздействовать направленные усилия (вес частиц, давление прессования), когда неизометричные зерна будут преимущественно ориентироваться своим наименьшим измерением параллельно направлению этих усилий. Вероятность такого расположения частиц рассмотрена в одной из работ А. С. Бережного [7]. Анизотропия структуры может также возникать под влиянием упругого расширения сырца и запрессованного в нем воздуха. Процесс расширения протекает направленно, так как после снятия прессующего усилия боковое давление стенок пресс-формы продолжает действовать.

Имеющиеся данные и соображения о фактической анизотропии структуры прессованных керамических и огнеупорных изделий носят отрывочный характер и не подтверждены систематическими исследованиями. В настоящей статье приводятся результаты экспериментальной работы, в которой получена количественная оценка некоторых свойств, характеризующих анизотропию структуры прессованных изделий.

Исследование проводилось на шамотной массе из 40 % часовой глины Ч-1 и 60 % плотного каолинового шамота, водопоглощением меньше 2 %, а некоторые опыты – на легкоплавкой (кирпичной) глине без отощителей. Шамот размалывали на бегунах или вальцах, так как предполагалось, что характер зерен может оказывать существенное влияние на степень анизотропии изделий. Шамот бегунного помола характеризовался преобладанием окатанных и более изометричных зерен, а шамот вальцового помола – более острогранных и плоских зерен.

Одинаковый зерновой состав шамота для обоих вариантов обеспечивался смешением фракций: 60 %, 2 – 0,5 мм, 20 % 0,5 – 0,2 мм и 20 % мельче 0,2 мм.

Из тщательно подготовленных масс влажностью 9 % прессовались кубики с размером ребра 55 мм. Экспериментируемые прессовые давления: для шамотной массы 200 кг/см<sup>2</sup> и 400 кг/см<sup>2</sup>, для легкоплавкой глины 100 кг/см<sup>2</sup>. Прессование было двусторонним, что соответствовало благоприятному отношению высоты к гидравлическому радиусу ( $\frac{H}{R} =$

1). При медленном прессовании на гидравлическом прессе среднеотощенных масс повышенной влажности такое соотношение обеспечивает одинаковую плотность по высоте образца [8], различие между пористостью у прессуемой поверхности и образца в целом не превышает 0,5 %.

Шамотные образцы обжигали в лабораторном горне при 1350°, глиняные – при 1100°. Проведенные на восьми однотипных образцах определения объемного веса и пористости сведены в табл. 1.

Таблица 1

Масса	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>			Кажущаяся пористость, %		
		минимум	максимум	средний	минимум	максимум	средний
Шамотная, с шамотом бегунного помола	200	2,11	2,12	2,2	15,2	16,1	15,6
	400	2,12	2,14	2,13	14,5	15,1	14,8
Шамотная, с шамотом вальцового помола	200	2,10	2,12	2,11	15,2	16,1	15,6
	400	2,13	2,15	2,14	14,5	15,1	14,8
Глина легкоплавкая	100	1,89	1,92	1,91	26,2	26,6	26,4

Результаты показывают, что условия формовки и спекания в обжиге обеспечили удовлетворительное постоянство плотности черепка для образцов каждого варианта. Никаких внешних дефектов на образцах не наблюдалось. Равномерность уплотнения по высоте и практическое постоянство плотности всех однотипных образцов позволили проводить для сравнения определения направленных свойств – газопроницаемости и механической прочности.

Результаты определения линейной огневой усадки образцов сведены в табл. 2.

Газопроницаемость определялась на приборе ФП-2, предназначенном для испытания формовочных земель, основанном на измерении перепада давления воздуха при прохождении через диафрагму [9].

Прибор был оснащен квадратным патроном, позволяющим испытывать образцы размером  $55 \times 55 \times 55$  мм и к нему подобраны диафрагмы, необходимые для измеряемых значений газопроницаемости. Результаты определений, проведенных в каждом направлении на двух однотипных образцах, сведены в табл. 3.

Следует остановиться на выбранной методике оценки направленных механических свойств. Анизотропию строения материала можно выявить по величине прочности на разрыв в различных направлениях, характеризующих силу сцепления между частицами черепка.

Таблица 2

Масса	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	Усадка, %, в направлении						Количество измеренных образцов
		прессования			перпендикулярном прессованию			
		минимум	максимум	средний	минимум	максимум	средний	
Шамотная, с шамотом бегунного помола	200	1,32	1,80	1,50	1,32	1,74	1,52	17
	400	1,42	1,82	1,58	1,34	1,68	1,42	16
Шамотная, с шамотом вальцового помола	200	2,04	2,86	2,42	1,78	2,64	2,12	19
	400	1,56	2,12	1,84	1,34	1,96	1,68	18
Глина легкоплавкая	100	0,94	1,10	1,04	+0,14	0,20	0,06	4

Таблица 3

Масса	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	Коэффициент газопроницаемости, л.м. $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{мм} \cdot \text{вод.ст.}}{\text{см}^2}$					
		в направлении прессования			перпендикулярном прессованию		
		образец		средний	образец		средний
		1	2		1	2	
Шамотная, с шамотом бегунного помола	200	1,45	1,50	1,47	2,20	1,96	2,08
	400	0,56	0,56	0,56	1,21	1,15	1,18
Шамотная, с шамотом вальцового помола	200	0,46	0,46	0,46	0,87	1,03	0,95
	400	0,41	0,42	0,42	0,77	0,77	0,77
Глина легкоплавкая	100	0,33	0,35	0,34	0,44	0,44	0,44

Прессовать образцы (типа восьмерок и т. п.) для испытания на разрыв в направлении прессования не представляется возможным, а изготовление их путем обработки обожженных кубов затруднительно.

Поэтому вместо определения прочности на разрыв проводили испытание на изгиб выпиленных пластинок по трем вариантам, изображенным на рисунке. Из одного куба выпиливались три пластинки толщиной по 10 – 12 мм. Испытываемые пластинки устанавливались на опоры (расстояние между ними 50 мм), нагрузка прилагалась по средней линии между опорами.

Силикатные материалы способны выдерживать гораздо большие напряжения сжатия, чем растяжения. Поэтому при определении прочности на изгиб получаемые показатели в основном отражают разрыв слоев изгибаемого материала.

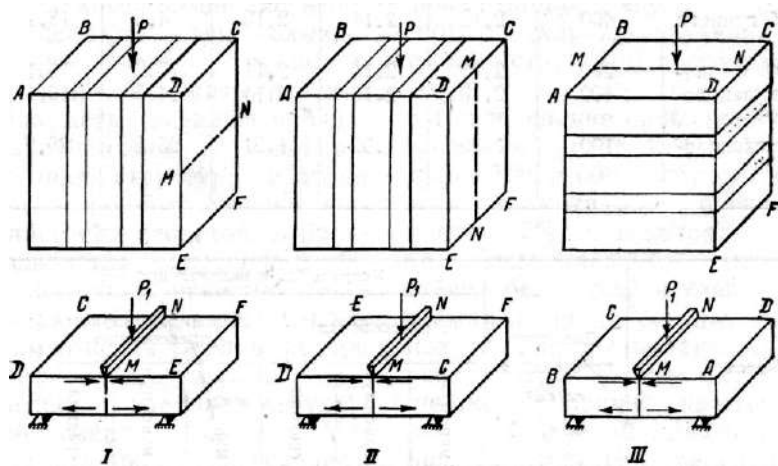


Схема изготовления пластинок и проведения испытаний на изгиб:

*I, II, III* – варианты испытаний; *P* – направление усилия при прессовании; *P<sub>1</sub>* – направление действия нагрузки при испытании; *MN* – линия приложения нагрузки при испытании;  $\rightarrow \leftarrow$  сжимающие усилия при испытании;  $\leftarrow \rightarrow$  растягивающие усилия при испытании

Из схем, приведенных на рисунке видно, что при испытании по варианту *I* растягивающие усилия действуют параллельно направлению

прессования, а в вариантах *II* и *III*, несмотря на различное расположение образцов в кубе, растягивающие усилия перпендикулярны к направлению прессования. Проведенные испытания позволяют судить о силе сцепления частиц в направлениях, параллельном и перпендикулярном усилиям прессования. Результаты испытаний (средние из пяти-шести определений по каждому варианту) сведены в табл. 4.

Результаты, приведенные в таблицах 2 – 4, показывают следующее: усадка по двум направлениям для обеих шамотных масс (в особенности для массы с шамотом бегунного помола) почти одинакова. Можно отметить наличие некоторой тенденции к повышению усадки в направлении прессования. Для легкоплавкой глины эти различия проявились более отчетливо. В целом полученные величины усадки подтверждают имеющиеся данные по этому вопросу и не вносят нового в оценку явления анизотропии керамических изделий. Ранее [6] приводились примеры и большей зависимости величины усадки от направления прессования.

Газопроницаемость по разным направлениям изменяется закономерно и значительно. Коэффициент газопроницаемости в направлении, перпендикулярном прессованию, выше в 1,5 – 2,0 раза, чем в направлении, параллельном прессованию. Интересно отметить, что различия в структуре, определяемые формой зерен шамота, оказывают значительное влияние на газопроницаемость. Несмотря на большую газопроницаемость черепка с окатанными зёрнами бегунного шамота, особенно при давлении  $200 \text{ кг/см}^2$ , влияние направления прессования в массах I и II приблизительно одинаково.

В механических свойствах также проявляется явная анизотропия строения шамотного черепка<sup>1</sup>.

Таблица 4

Масса	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности при изгибе, кг/см <sup>2</sup> , при испытании по варианту								
		I			II			III		
		минимум	максимум	средний	минимум	максимум	средний	минимум	максимум	средний
Шамотная, с шамотом бегунного помола	200	150	172	$\frac{164^*}{100}$	200	220	$\frac{212}{129}$	197	232	$\frac{217}{133}$
	400	187	216	$\frac{196}{100}$	203	236	$\frac{223}{114}$	237	290	$\frac{252}{129}$
Шамотная, с шамотом вальцового помола	200	212	237	$\frac{223}{100}$	257	286	$\frac{271}{122}$	250	314	$\frac{277}{124}$
	400	212	236	$\frac{222}{100}$	270	292	$\frac{285}{128}$	252	295	$\frac{276}{124}$

\* В числителе даются абсолютные средние значения, в знаменателе – относительные; вариант I принят за 100.

Сила сцепления частиц, в направлении прессования, выявленная при испытаниях по варианту I, оказалась наименьшей. Во втором и третьем вариантах испытаний при действии растягивающих усилий в материале перпендикулярно направлению прессования получены показатели прочности на 20 – 30 % выше, чем в первом варианте. Показатели прочности для разных вариантов следует считать достаточно достоверными, так как в пределах испытаний получилась вполне

<sup>1</sup> Из глиняной массы не удалось изготовить пластин без дефектов, поэтому испытания не проводились.



удовлетворительная сходимость (подсчитанные средние квадратичные отклонения лежат в пределах 2 – 10 %).

Величины прессового давления в опробованных пределах и характер зерен шамота не оказали влияния на изменение механических свойств по отдельным направлениям.

### **Выводы**

Величины газопроницаемости свидетельствуют о преобладающей ориентировке пор по длине в направлении, перпендикулярном прессованию.

Связь между зернами материала в направлении прессования слабее, чем в направлении перпендикулярном прессованию, что, по-видимому, указывает на наличие некоторой слоистости структуры, даже при отсутствии видимых признаков перепрессовки.

Так как изометричность зерен бегунного шамота не устранила слоистость структуры, можно полагать, что последняя возникает в первую очередь за счет упругого расширения материала в пресс-форме в момент снятия давления. Образование перепрессовочных трещин, наблюдаемое при интенсивном упругом расширении, может рассматриваться как крайнее проявление слоистости, имеющейся и в «нормальном» сырце.

Анизотропия прессованных шамотных огнеупоров может в некоторых случаях оказывать практическое влияние на газопроницаемость огнеупорной кладки. Не исключена возможность ее влияния на другие свойства огнеупорной футеровки (шлако- или стеклоустойчивость, термостойкость, термомеханические свойства).

Явление анизотропии различных типов прессованных огнеупоров и влияние ряда основных технологических факторов (в том числе зернового состава и режима прессования) на направленность структуры

остаются до настоящего времени неизученными и должны быть поэтому объектом специальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин и др. Технология керамики и огнеупоров. Промстройиздат, 1954, стр. 560.
2. М. Ю. Бальшин. Порошковое металловедение. Metallurgizdat, 1948, стр. 74.
3. Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Р. М. Зайонц. Строительные материалы, 1932, № 3.
4. Р. Я. Попильский, И. И. Немец. Огнеупоры, 1951, № 7.
5. Д. С. Рутман и Л. В. Виноградова. Огнеупоры, 1954, № 3.
6. А. Ф. Огарков и П. С. Мамыкин. Огнеупоры, 1957, № 4.
7. А. С. Бережной. Огнеупоры, 1954, № 7.
8. Р. Я. Попильский, А. В. Смоля, Огнеупоры, 1948, № 11.
9. Д. Н. Полубояринов и И. Я. Залкинд. Огнеупоры, 1939, № 9.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ и Г. А. СЕРОВА

(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ПЕРЕМЕННОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ**

В статье излагаются основные результаты изучения стойкости высокоогнеупорных материалов в насадке установки, работающей в следующих условиях.

Процесс ведется в две стадии, чередующиеся через каждые две минуты.

В первой стадии насадка нагревается сжиганием метана. Среда в камере – окислительная; температура горячей зоны поднимается до 1750 – 1800°.

Вторая стадия характеризуется резко восстановительной средой с воздействием на огнеупор метана, водорода, а также выделяющегося углерода и др. Температура падает до 1500 – 1600°. В более холодной части камеры температура при смене циклов колеблется в пределах 1500 – 1300°.

Одним из основных критериев при выборе огнеупорного материала для данной установки является стойкость в службе.

Учитывая высокие температуры службы, а также нежелательность содержания в насадочном материале окислов железа, изучали следующие огнеупоры.

1. Материалы на основе рекристаллизованного глинозема:

а) чистый корунд с полностью спекшимся черепком (содержание  $Al_2O_3$  – 99,5 %; объемный вес 3,84 – 3,85 г/см<sup>3</sup>);

б) корунд с черепком зернистого строения, с таким же содержанием  $Al_2O_3$ . В связи с использованием зернистого корундового наполнителя разного гранулометрического состава, полученные материалы характеризовались значительной пористостью от 15 до 21 % и объемным весом от 3,02 до 3,30  $г/см^3$ ;

в) корунд с добавками  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и стеклом эвтектического состава (в системе  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ ). Добавки вводились до 5 %, что позволяло регулировать структуру, прочность и термостойкость огнеупора [1, 2]. Материалы этой группы характеризовались объемным весом от 3,71 до 3,87  $г/см^3$  и пористостью от 0 до 1,2 %.

2. Материалы из двуокиси циркония, стабилизированной  $CaO$  и  $CaO + MgO$ , с объемным весом от 4,72 до 5,24  $г/см^3$  и пористостью от 0,3 до 4,0 %.

3. Материалы из чистой окиси бериллия с объемным весом 2,62 – 2,64  $г/см^3$ , пористостью 6 – 7 %, а также смешанные, на основе сочетания  $BeO$  и  $Al_2O_3$  в соотношениях 2:8 и 4:6, с объемным весом от 2,93 до 3,06  $г/см^3$  и пористостью от 2 до 6 %.

4. Материалы на основе карбида кремния:

а) кусковой кристаллический карборунд;

б) сформованные карборундовые изделия из масс различного зернового состава, которые имели после обжига в пламенной печи объемный вес от 2,25 до 2,45  $г/см^3$  и пористость – от 17 до 28 %;

в) карборундовые изделия из зернистого и мокромолотого карборунда, полученные силицирующим электрообжигом (аналогично технологии производства карборундовые нагревателей). Эти изделия имели объемный вес 2,45 – 2,50  $г/см^3$  и пористость 17 – 18 %.

Результаты испытаний в небольшой опытной установке, проведенные совместно с заводом, показали, что все изученные высокоогнеупорные материалы на основе чистых окислов недостаточно

устойчивы в данных условиях службы. Относительно лучше других материалов ведет себя чистый корунд со спекшимся черепком. Однако через 20 – 30 часов службы начинается заметное перерождение материала, сопровождающееся снижением эффективности работы насадки и приводящее затем к ее разрушению.

При выгрузке насадки из камеры через 120 часов службы образцы, находившиеся в нижней, наиболее горячей части аппарата, имели наибольшие признаки разрушения (рис. 1). Поверхность их вместо исходной блестящей стала шероховатой, структура черепка разрыхлилась, на некоторых образцах появились глубокие трещины, в которых отложился дисперсный углерод. Вместо нулевой пористости исходных образцов пористость отработанных составила 4 – 8 % (а для образцов из менее горячей – средней части аппарата – 0,1 – 1,2 %). Размеры кристаллов корунда увеличились примерно с 100 – 200 *мк* до 400 – 500 *мк* (считая по наибольшему измерению), причем в шлифе обнаружилась неравномерность их распределения и определенная ориентация.

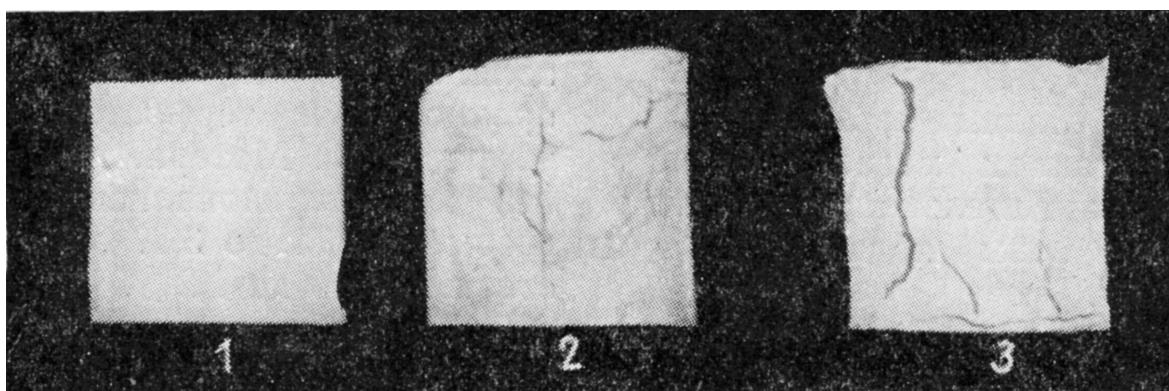


Рис. 1. Образцы из чистой окиси алюминия:

1 – исходный; 2 – из середины камеры; 3 – из горячей зоны

Природа этого своеобразного разрыхления корундового черепка в точности не установлена. В известной степени оно, вероятно, связано с

дальнейшей интенсивной рекристаллизацией глинозема, способствующей появлению пор, сперва весьма незначительных. В восстановительном периоде цикла в порах выделяется углерод, что способствует дальнейшему разбуханию и механическому разрушению черепка.

Возможно, что имеет место и химическое взаимодействие  $Al_2O_3$  с восстановителями – исходным материалом и продуктами химического процесса. Если протекают процессы частичного восстановления глинозема с образованием главным образом различных оксикарбидов или низших окисных соединений глинозема, описываемых в литературе [3], то последовательная смена периодов окисления и восстановления должна вести к нарушению структуры черепка. Хотя в извлеченном насадочном материале и не было заметно новообразований, но это может объясняться и тем, что они весьма неустойчивы и легко окислялись в присутствии кислорода и влаги при высоких температурах.

В насадке из корундовых образцов зернистого строения (исходная пористость – 15 – 20 %) процессы разрушения протекали еще интенсивнее, причем эффективность работы насадки даже в первый период оказалась пониженной. Уже через 30 часов работы образцы (рис. 2) сильно разбухли, частично разрушились, пористость их увеличилась до 30 – 35 %. Указывая на резко отрицательное влияние пористости насадочного материала, это свидетельствует и о том, что причина разрушения не может заключаться в недостаточной термостойкости материала.

Введение регулирующих добавок  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и бесщелочного стекла, по-разному влияющих на микроструктуру плотного корундового черепка, не привело ни в одном случае к увеличению его стойкости и оказало даже отрицательное влияние, сократив эффективность и сроки службы насадки.

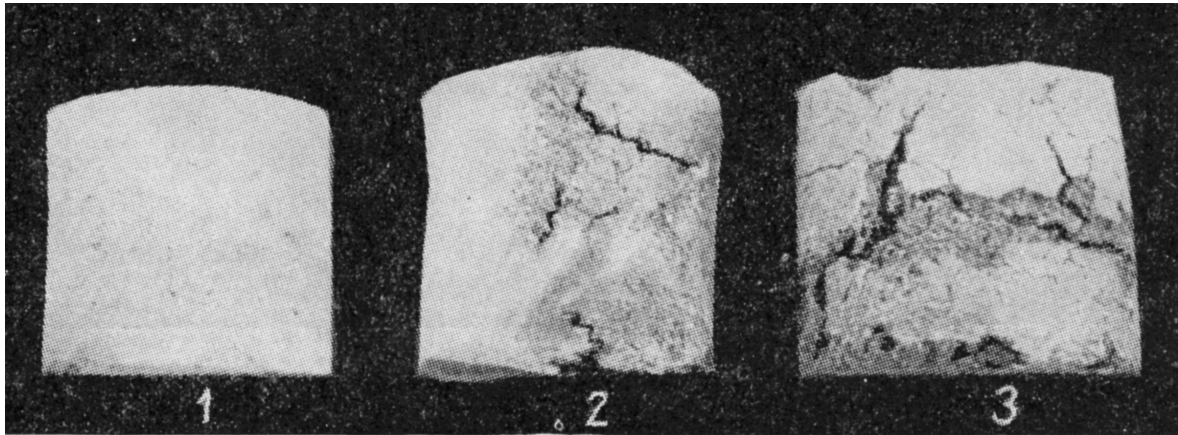


Рис. 2. Образцы из корунда с зернистым черепком:

1 – исходный; 2 – из середины камеры; 3 – из горячей зоны

Еще худшие результаты получены при испытании масс на основе окиси бериллия и двуокиси циркония. Наблюдаемые здесь процессы разрушения сводятся к интенсивному повышению пористости, разбуханию, а для огнеупора из двуокиси циркония – и к быстрому рассыпанию черепка (рис. 3).

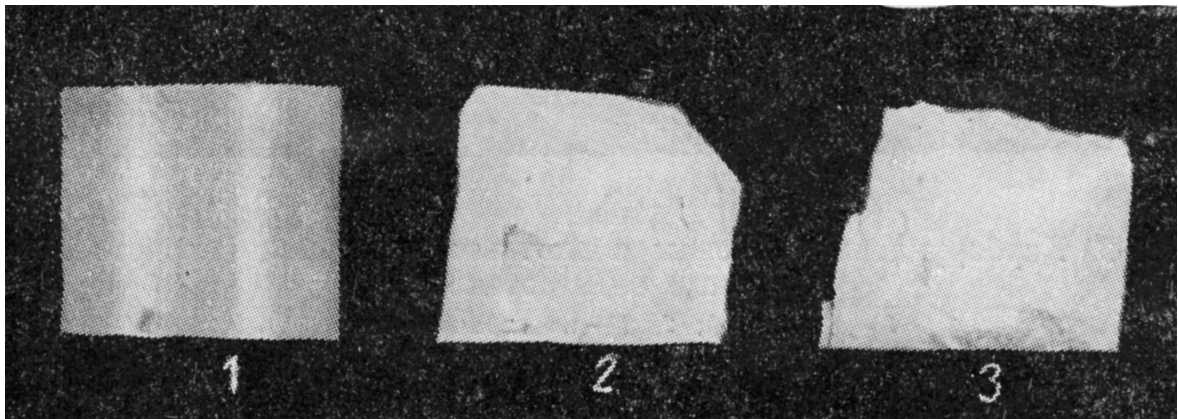


Рис. 3. Образцы из чистой двуокиси циркония:

1 – исходный; 2, 3 – из середины камеры

В отличие от окисных огнеупоров, испытание насадок на основе карборунда проводилось в конструктивно измененной установке, несколько уменьшающей интенсивность воздействия на карборунд окислительной среды в соответствующей части цикла. Почти все



испытанные карборундовые огнеупоры показали в этих условиях удовлетворительное поведение в службе как в отношении эффективности работы насадки, так и в отношении ее стойкости. Хотя постепенное поверхностное окисление карборунда имело место, но оно не приводило к его разрыхлению (рис. 4, 5), и, в пределах проверенных сроков службы (до 150 часов), не вызывало снижения эффективности работы насадки. Сравнительная эффективность применения различных видов карборундовых огнеупоров зависит в первую очередь от их плотности. Наилучшие показатели в службе обнаруживают изделия типа карборундовых нагревателей, полученные при помощи силицирующего обжига электротоком, и кусковой крупнокристаллический карборунд. Однако неправильная форма кусков последнего препятствует получению насадки, стабильной по своим гидравлическим и тепловым свойствам.

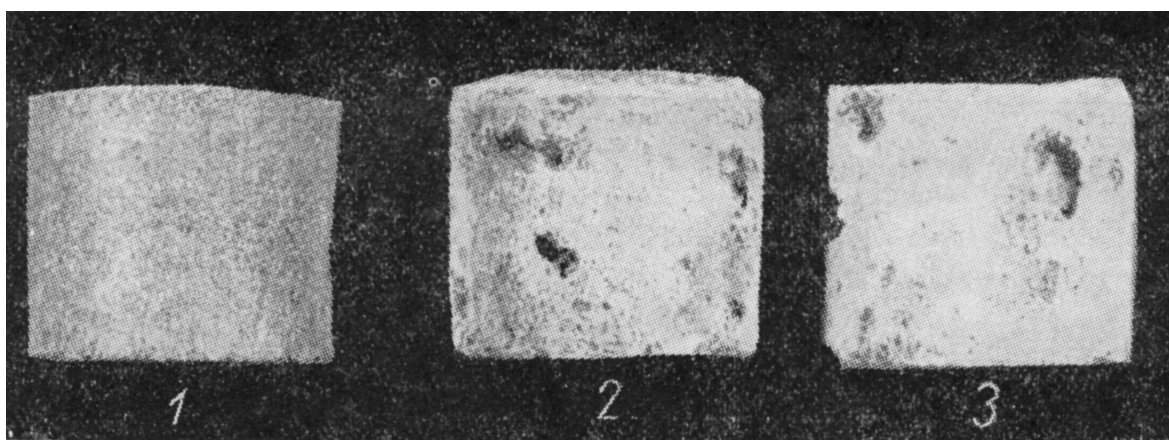


Рис. 4. Образцы из зернистого кристаллического карборунда, полученные обжигом в пламенной печи:

1 – исходный; 2 – из середины камеры; 3 – из горячей зоны



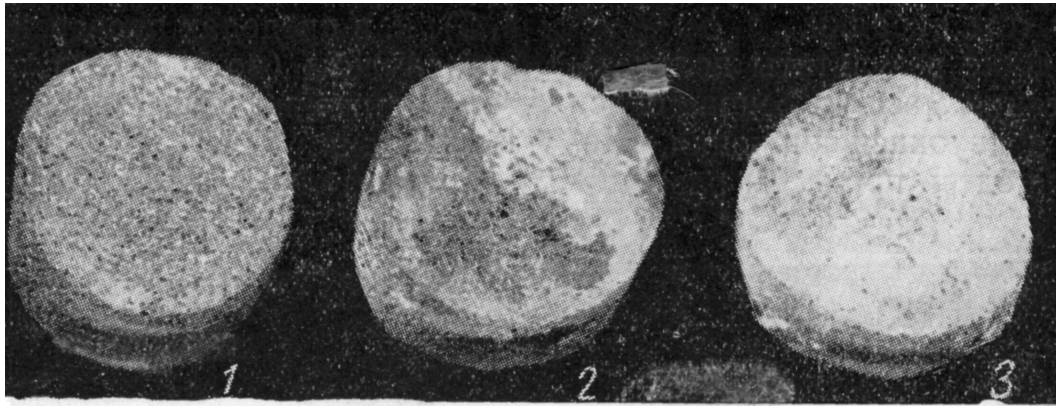


Рис. 5. Карборундовые образцы с плотным черепком, рекристаллизованные электротоком:

1 – исходный; 2, 3 – из горячей зоны

Удовлетворительные результаты дают и карборундовые материалы, полученные обычным керамическим путем (при незначительном содержании минеральных связующих добавок) с обжигом в пламенных печах.

Окончательный выбор типа наиболее стойкой и эффективной карборундовой насадки может быть сделан на основании более широких испытаний.

### **Выводы**

Испытанные высокоогнеупорные материалы на основе чистых окислов непригодны для рассматриваемых условий службы. Разрушение их в службе весьма своеобразно, и природа протекающих здесь физико-химических процессов заслуживает специального изучения.

Карборундовые материалы, устойчивые по отношению к восстановительным условиям, более пригодны в качестве насадок для данного процесса. Процессы постепенного окисления карборунда не вызывают интенсивного разрушения плотного карборундового огнеупора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Волосевич и Д. Н. Полубояринов. К вопросу о путях регулирования микроструктуры корундовой керамики. ДАН СССР, 1957, т. 113, № 1.
2. Д. Н. Полубояринов, Н.Н. Силина. Некоторые свойства корундовой керамики с добавками  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $MgO$ . Труды МХТИ им. Менделеева, 1957, вып. XXIV.
3. L. M. Foster, G. Long and M. S. Hunter. Reaction Between Aluminum Oxide and Carbon. The  $Al_2O_3 - Al_4C_3$  Phase Diagram. Journal of the American Ceramic Society, 1956, v. 39, № 1.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ и Г. А. СЕРОВА

(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТОБАЛИТА ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА**

Задача получения кристобалита как технического продукта возникла в связи с применением кристобалитового наполнителя при изготовлении гипсовых форм для точного литья цветных металлов и сплавов по выплавляемым моделям.

Большое термическое расширение кристобалита позволяет компенсировать усадку гипсовых форм при их прокаливании перед заливкой металлом. Отлогий ход кривой расширения кристобалита и формовочных материалов с кристобалитовым наполнителем выше 250° положительно влияет на точность отливок из сплавов цветных металлов, заливаемых обычно при температуре формы 250 – 600°.

В зарубежной практике подобного литья кристобалитовый наполнитель широко применяется [1 – 4], однако сведений о получении кристобалита не имеется.

В Советском Союзе задача получения кристобалита из кварцевого песка не решалась.

В производстве динаса и в большинстве исследований перерождения кремнеземистого сырья добивались превращения кварца в тридимит. Кайнарский разработал технологию изготовления высокоплотного высококремнеземистого динаса из чистых кристаллических кварцитов, содержащего 60 – 70 % кристобалита [5]. Однако получение динаса преимущественно кристобалитового состава не является специальной целью этой технологии.

Физико-химические условия взаимного превращения модификаций кремнезема и, в частности, образования кристобалита широко изучались многими советскими и зарубежными исследователями. В ряде работ [6 – 15] приводятся данные о температурах начала кристобалитизации, продолжительности этого процесса, влиянии различных минерализаторов и других факторов на процесс кристобалитизации кремнеземистых материалов.

Кристобалитовый наполнитель может быть получен из различных видов кремнеземистого сырья при соответствующей его термообработке или даже из динаса (брака, отходов) при дополнительном его обжиге. Проведенные нами испытания подтвердили, что наиболее простым является получение кристобалита из халцедона ввиду его легкой перерождаемости [16 – 18].

В работе авторов для получения кристобалита применяли кварцевый песок Люберецкого месторождения марки Ч–00 как широко распространенное сырье. Химический состав песка, %: 99,7 SiO<sub>2</sub>, 0,25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; зерновой состав: 3,5 % 0,5 – 0,3 мм, 60 % 0,3 – 0,2 мм, 35,0 % 0,2 – 0,1 мм, 1,5 % мельче 0,1 мм.

Для выявления влияния температуры и продолжительности обжига на полноту перерождения кварцевого песка пробы весом 50 г без предварительного измельчения нагревались в криптоловой печи в температурной области стабильности кристобалита при 1480, 1540, 1600 и 1650°.

Количество кристобалита в обожженных пробах определяли dilatометрическим методом, который основывается на некоторых допущениях [9], являющихся обоснованными применительно к рассматриваемому случаю и позволяющих получить достаточную степень точности ( $\pm 3 - 4$  %) содержания кристобалита.

Оно рассчитывалось сравнением величины кристобалитового эффекта на dilatометрических кривых изучаемых материалов с величиной эффекта эталонного образца из 100 % кристобалита.

Содержание кристобалита контролировалось также определением удельного веса, что осуществимо при двухфазовом составе материала (кристобалит и кварц).

Определение удельных весов, рентгенографическое исследование и микроскопический просмотр образцов подтвердили правильность dilatометрической оценки степени кристобалитизации.

Таблица 1

Перерождение в кристобалит люберецкого кварцевого песка  
при нагревании

Температура обжига, °С	Выдержка при конечной температуре, час.	Величина кристобалитового эффекта (средняя из двух определений), %	Содержание кристобалита в материале (на основании dilatометрических испытаний), %	Удельный вес (средний из трех определений), %	Содержание кристобалита в материале (по удельному весу материалов), %
1650* (эталон)	1	1,08	100	2,31	100
1650	1	1,08	100	-	-
1650	2	1,08	100	-	-
1600	0,5	1,04	96	2,33	92
1540	1,5	0,88	82	2,36	84
1540	0,5	0,54	50	2,49	43
1480	2	0,64	59	2,46	53

\* Для получения эталона применен песок, предварительно измельченный до полного прохода через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>.

Из табл. 1 видно, что для получения продукта с содержанием кристобалита не менее 80 % целесообразно проводить обжиг при температуре не ниже 1600°, так как это позволяет иметь короткую

выдержку. Ряд партий кристобалитового наполнителя с целью практического его использования для изготовления литейных форм был получен обжигом песка в больших капсулах при 1600 – 1650°, с полуторачасовой выдержкой.

По технико-экономическим соображениям целесообразно снижение температуры и продолжительности обжига песка. Это можно осуществить добавкой щелочных минерализаторов [19 – 21]. Установлено, что в присутствии щелочных добавок в температурной области стабильности тридимита чрезвычайно быстро протекает кристобалитизация горного хрусталя [11].

Учитывая указанное, использовали добавку  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и исследовали ее влияние на перерождение кварцевого песка в кристобалит при 1200, 1300 и 1400°.

Добавка вводилась в кварцевый песок в количестве 0,1; 0,25; 0,5 и 1 %, что соответствует по  $\text{Na}_2\text{O}$  0,06; 0,15; 0,3 и 0,6 %. Пробы песка весом 50 г обжигались в криптоловой печи с десяти- и тридцатиминутной выдержкой при скорости подъема температуры 500 град/час.

При обжиге песка в брикетированном виде необходимо сочетание крупных и мелких фракций. В связи с этим опыты были проведены с измельченным ниже 0,088 мм песком.

Содержание кристобалита в обожженных материалах определялось, как указывалось, дилатометрическим и рентгенографическим методами. Полученный низкотемпературный кристобалит по дилатометрической характеристике и показателям преломления не отличался от кристобалита, полученного обжигом выше 1480°.

Из табл. 2 видно, что обжиг при 1400° и введении 0,5 – 1 % соды обеспечивает содержание в материале не менее 90 % кристобалита.

Уменьшение количества добавки до 0,1 % и отчасти до 0,25 % снижает степень перерождения песка.

Таблица 2

Перерождение в кристобалит люберецкого кварцевого песка  
с добавкой соды

Количество введенной $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , %	Конечная температура обжига, °C	Выдержка при конечной температуре, мин.	Содержание кристобалита в обожженном песке, %	
			природном	МОЛОТОМ
0,1	1300	30	50	65
	1400	10	68	-
	1400	30	85	87
0,25	1300	30	53	76
	1400	10	79	75
	1400	30	88	88
0,5	1200	30	68	65
	1300	10	73	69
	1300	30	93	88
	1400	10	95	-
	1400	30	91	95
1,0	1200	30	-	77
	1300	30	87	90
	1400	10	90	-
	1400	30	97	99

При снижении температуры обжига до 1200 – 1300° кристобалитизация кварца идет интенсивно, однако наблюдается уменьшение содержания кристобалита из-за малого времени выдержки. Особенно существенно уменьшение содержания кристобалита при одновременном снижении температуры обжига и количества минерализатора. Одинаковая полнота перерождения при 1400°, не

зависящая от длительности выдержки, указывает на интенсивность превращения кварца в присутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Предварительное измельчение песка не влияет на степень превращения кварца в кристобалит.

Помимо обычных неудобств обжига сыпучих материалов, добавляется еще неудовлетворительная стойкость шамотных и высокоглиноземистых капсул вследствие интенсивного расширения кварца при кристобалитизации.

Брикетирование песка перед обжигом позволяет осуществлять бескапсельный обжиг и предотвратить пылеунос.

Брикеты из песка изготовлялись в виде цилиндров диам. 38 и высотой 50 мм двусторонним прессованием на гидравлическом прессе при давлении  $150 \text{ кг/см}^2$ .

Монофракционный зерновой состав песка не позволял спрессовать из него брикеты, удовлетворяющие даже минимальным требованиям к их прочности. Для улучшения прессуемости, повышения плотности и прочности брикетов вводилось 30 % песка, предварительно измельченного до остатка 10 % на сите  $4900 \text{ отв/см}^2$ . Соотношение крупной (немолотой) и мелкой фракций 7:3 давало при разрывности зернового состава достаточно благоприятную укладку зерен.

Массы прессовались при влажности 4 % с содержанием 1,5 % сульфитно-спиртовой барды.

Брикеты после сушки имели объемный вес  $1,85 - 1,89 \text{ г/см}^3$ , пористость 28 – 29 % и предел прочности при сжатии  $13 - 15 \text{ кг/см}^2$ .

Брикеты без добавок минерализатора обжигались при  $1600^\circ$  с часовой выдержкой.

При введении в массу 0,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  брикеты обжигали при  $1400^\circ$  с получасовой выдержкой. Содержание кристобалита в обожженных брикетах без добавки и с добавкой составляло свыше 90 %.



Брикеты во время обжига сильно разрыхлялись, растрескивались и большей частью рассыпались. Разрушение брикетов не может быть объяснено только понижением их прочности при выгорании органической добавки. Подтверждением этому служит то, что брикеты, обожженные при 800°, не рассыпались и не разрушались. Следовательно, разрушение брикетов вызывается расширением примерно на 16 % по объему при превращении кварца в кристобалит.

Были проведены опыты с увеличением количества добавки Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> сверх необходимого для эффективного минерализующего действия.

Таблица 3

Свойства брикетов после различной продолжительности обжига при 1200 – 1400°

Маркировка масс	Добавки в брикетных массах, %		Содержание введенных окислов, %				Пребывание в области высоких температур					
	FeO+CaO	сода	Na <sub>2</sub> O	FeO	CaO	сумма	35 мин.			3,5 часа		
							объемный рост, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	объемный рост, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>
0,5с	-	0,5	0,3	-	-	-	Брикеты рассыпались в обжиге					
1с	-	1,0	0,6	-	-	-	48,9	1,20	7*	47,9	1,21	12*
2с	-	2,0	1,2	-	-	-	45,0	1,23	16	44,1	1,23	18
3с	-	3,0	1,8	-	-	-	36,7	1,27	17	35,5	1,26	-
0,25/0,5	0,25	0,5	0,3	0,2	0,05	0,55	42,0	1,23	7*	Брикеты рассыпались		
0,25/1	0,25	1,0	0,6	0,2	0,05	0,85	53,0	1,16	8*	51,3	1,18	10*
0,5/0,5	0,5	0,5	0,3	0,4	0,1	0,8	33,0	1,32	14	33,0	1,37	15

Продолжение Таблицы 3

0,5/1	0,5	1,0	0,6	0,4	0,1	1,1	40,9	1,23	13	40,1	1,26	14
1/0,5	1,0	0,5	0,3	0,8	0,2	1,3	22,8	1,43	30	16,4	1,50	34
1/1	1,0	1,0	0,6	0,8	0,2	1,6	33,8	1,33	28	31,0	1,35	31
2/0,5	2,0	0,5	0,3	1,6	0,4	2,3	14,5	1,55	100	14,6	1,63	110
2/1	2,0	1,0	0,6	1,6	0,4	2,6	24,2	1,43	46	21,0	1,46	53
3/0,5	3,0	0,5	0,3	2,4	0,6	3,3	-	-	-	14,0	1,65	153
3/1	3,0	1,0	0,6	2,4	0,6	3,6	-	-	-	16,7	1,57	-

\* Брикеты очень рыхлые, осыпались при легком нажиме.

Из табл. 3 видно, что повышение содержания соды в брикетах до 1 – 3 % снижает степень разрыхления брикетов, но все же их прочность низка, в то же время содержание кристобалита в брикетах по мере увеличения добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  уменьшалось за счет перехода его в тридимит в присутствии большего количества щелочно-силикатного расплава (табл. 4, рис. 1, а и 1, б).

В связи с этим было опробовано действие железисто-кальциевых добавок при соотношении  $\text{FeO} : \text{CaO} = 4:1$ . Эти добавки, обеспечивающие образование легкоплавких расплавов в тройной системе  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ , широко и эффективно используются в технологии динаса, в частности в производстве высокоплотного высококремнеземистого динаса, для предотвращения разрыхления [22].

Помимо проверки упрочняющего эффекта железисто-кальциевой добавки, выявлялось ее влияние также на фазовый состав обожженных брикетов со щелочным минерализатором.

Необходимо было установить, не приводит ли введение железисто-кальциевой добавки к снижению минерализующего действия ионов Na и к возможному тридимитизирующему действию, что в данном случае является нежелательным. Состав и количество добавок, введенных в брикетные массы, приведены в табл. 3.

Таблица 4

Содержание кристобалита в брикетах после обжига при 1400°  
(дилатометрические определения), %

Маркировка масс	Короткий обжиг			Длительный обжиг		
	расширение при		содержание кристобалита	расширение при		содержание кристобалита
	200°	260°		200°	260°	
0,5с	0,33	1,38	98	0,32	1,24	85
1с	0,35	1,33	95	0,34	1,17	80
3с	0,43	1,03	67	0,45	0,98	45
0,25/0,5	0,36	1,34	91	0,28	1,19	84
0,25/1	0,33	1,37	97	0,42	1,21	78
0,5/0,5	0,30	1,25	86	0,35	1,15	76
0,5/1	0,27	1,29	93	0,40	1,17	71
1/0,5	0,33	1,20	76	0,39	1,18	75
1/1	0,28	1,21	86	0,45	1,16	69
2/0,5	0,27	1,02	62	0,40	1,08	63
2/1	0,33	1,17	77	0,43	1,03	65
3/0,5	0,35	1,92	55	0,38	0,98	55
3/1	0,33	1,98	61	-	-	-

Брикеты обжигались при 1300 и 1400° с продолжительностью обжига 2 и 8 час. и выдержкой при конечной температуре 15 мин. и 2 часа. Общая продолжительность обжига при 1200 – 1400° в первом случае составляла 35 мин. («короткий обжиг»), во втором – 3,5 часа («длительный обжиг»).

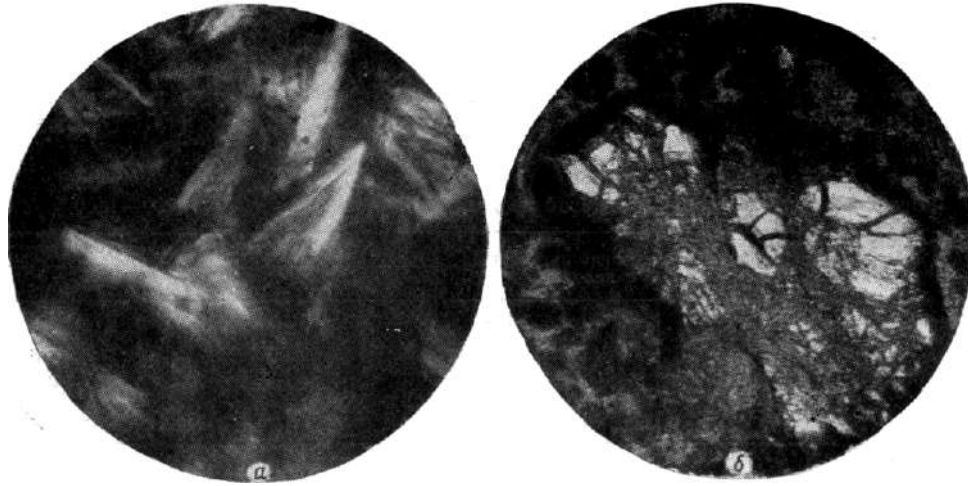


Рис. 1. Микроструктура брикетных масс после длительного обжига при 1400°:

*a* – образец с добавкой 3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\times 600$ . С анализатором;  
*б* – образец с добавками 0,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3 % ( $\text{FeO} + \text{CaO}$ ).  $\times 88$ . С анализатором.

Точное определение содержания кристобалита в обожженных брикетах dilatометрическим методом в данном случае было затруднено, так как, помимо кристобалита и остаточного кварца, в некоторых брикетах образовалось переменное количество тридимита и стекловидной фазы.

Наблюдалось также смещение температуры превращения кристобалита в брикетах с разными добавками, что соответствует литературным данным [8, 10, 23]. Кроме двух- и трехкратных dilatометрических определений фазового состава, для ряда образцов было проведено рентгенографическое исследование и микроскопический просмотр шлифов. Рентгенограммы снимались на ионизационной рентгеновской установке с медным излучением рентгеновской трубки БСВ-И; напряжение 30 кВ, сила тока 14 мА,

продолжительность съемки 30 мин.  $\beta$ -излучение задерживалось никелевым фильтром толщиной 0,01 м<sup>1</sup>.

По рентгенограммам рассчитывалось значение межплоскостных расстояний  $d$  и относительных интенсивностей  $I$ . Для некоторых количественных расчетов использованы градуировочные графики, построенные по рентгенограммам эталонных образцов с различным заданным соотношением кварца и кристобалита, по интенсивности двух рабочих линий с  $d = 4,04$  и  $3,35$  соответственно для кристобалита и кварца.

Содержание тридимита определяли ориентировочно по наличию и интенсивности характерных линий тридимита на рентгенограммах (см. табл. 3, 4 и 5).

Проведенное исследование показало, что введение в состав брикетных масс железисто-кальциевой добавки предотвращает рассыпание брикетов в процессе быстрого превращения кварца в кристобалит. С увеличением содержания этой добавки возрастают плотность и прочность брикетов. Для получения прочности, достаточной для обжига, и во избежание излишнего спекания, затрудняющего последующий тонкий помол кристобалитового наполнителя, можно вводить в массу примерно 0,5 – 1,0 % железисто-кальциевой добавки.

Повышение количества железисто-кальциевой добавки последовательно уменьшает содержание кристобалита в обожженном брикете (рис. 2, а и б). Одной из причин этого является увеличение содержания стекловидной фазы за счет суммы кристаллических модификаций кремнезема в обожженном материале с повышенным содержанием добавок. Однако главная причина заключается в том, что

---

<sup>1</sup> Рентгенограммы сняты во Всесоюзном институте огнеупоров С. П. Шмитт-Фюгелевичем.

при увеличении количества многокомпонентного расплава снижается активность натриевого компонента, поскольку его содержание в жидкой фазе уменьшается. Это подтверждается двумя факторами.

Таблица 5

Фазовый состав брикетов после длительного обжига при 1400°

Маркировка масс	Содержание кристобалита, % (дилатометрические определения)	Фазы, наблюдаемые под микроскопом (помимо кристобалита)			Результаты рентгенографического исследования (по вычислению межплоскостных расстояний и величин интенсивностей)	
		Кварц	Тридимит <sup>*</sup>	Стекловидная	Кварц <sup>**</sup> , %	Тридимит
0,5с	85	-	-	-	Очень мало	Очень мало
1с	80	-	Мало	-	До 2	+
3с	45	-	+	-	-	+
0,25/1	78	-	-	-		
0,5/0,5	76	+	-	+	До 2	Очень мало
0,5/1	71	-	-	+	Очень мало	Мало
1/0,5	75	+	-	+	4	Мало
1/1	69	Очень мало	-	+	Очень мало	+
2/0,5	63	+	-	+	13,6	+
2/1	65	Мало	-	+	До 2	+
3/0,5	55	+	-	+	21,5	+

\* Различие в степени оценки тридимитизации микроскопическим и рентгенографическим методами является, по-видимому, результатом того, что кристаллы тридимита слишком мелкие и не обнаруживаются под микроскопом.

\*\* Содержание кварца приведено в процентах по отношению к сумме кварц + кристобалит. При обозначении «до 2 %» заметны все основные пики кварца, но его содержание ниже, чем в первом (двухпроцентном) эталоне. При обозначении «очень мало» заметны лишь некоторые пики кварца.

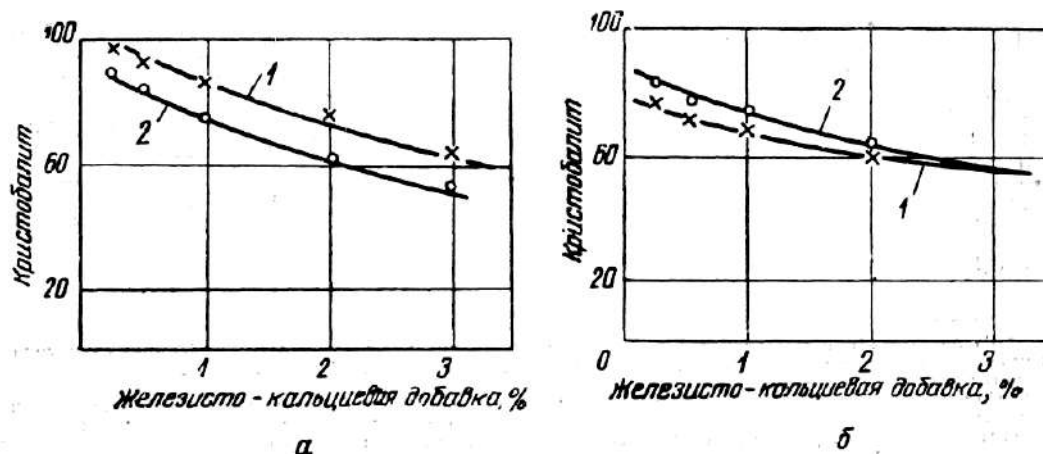


Рис. 2. Зависимость содержания кристобалита в брикетах от количества введенных добавок – железисто-кальциевой и соды:

а – короткий обжиг при 1400°; б – длительный обжиг при 1400°;  
 1 – добавка 1 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 2 – добавка 0,5 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Во-первых, при длительной выдержке брикетов, содержащих 2 – 3 % железисто-кальциевой добавки, в обожженном материале сохраняется существенное количество остаточного кварца, тогда как при отсутствии или незначительном количестве железисто-кальциевой добавки происходит полное превращение кварца, независимо от продолжительности обжига.

Во-вторых, в условиях короткой выдержки в обжиге отрицательное влияние железисто-кальциевой добавки проявляется слабее в брикетных массах, содержащих 1 % соды, (см. табл. 4 и рис. 2, а). Так как кремнезем в обжигаемых брикетах всегда содержится в большом избытке, то состав образующегося при данной температуре расплава зависит в основном от соотношения  $\frac{Na_2O}{FeO + CaO}$ . Поэтому массы с одинаковым соотношением этих компонентов должны иметь примерно одинаковый состав расплава. Данному условию удовлетворяют массы с соотношением 1,2:1; 0,6:1, а также 0,3:1.

В этих массах количество образовавшегося кристобалита оказалось при короткой выдержке примерно одинаковым и составило соответственно 91 – 93, 86 и 76 %. Таким образом, отрицательное влияние железисто-кальциевой добавки на кристобалитизацию зависит не столько от ее содержания, сколько от уменьшения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в составе расплава.

Увеличение продолжительности выдержки при конечных температурах обжига приводит к снижению содержания кристобалита в брикетах. Основная причина этого заключается в последующем превращении ранее образовавшегося кристобалита в тридимит. Наибольшее влияние на степень перехода кристобалита в тридимит с увеличением времени выдержки оказывает, по-видимому, щелочной минерализатор, а не железисто-кальциевая добавка. Это положение подтверждает характеристика фазового состава масс без железисто-кальциевой добавки, показывающая, что при высоком содержании соды снижение содержания кристобалита наблюдается при короткой выдержке и особенно резко при длительной выдержке.

Указанная закономерность вполне соответствует опубликованным данным [24, 25].

При относительно длительной выдержке в обжиге максимальное содержание кристобалита в брикетах из масс наиболее благоприятного состава не превышало 70 – 80 % вместо 85 – 90 %, достигавшихся при короткой выдержке. При производстве технического кристобалита следует в отличие от производства динаса осуществлять обжиг материала в возможно короткие сроки.

### **Выводы**

Установлены основные положения технологии получения технического кристобалита из кварцевого песка.



Обжиг небрикетированного кварцевого песка без добавок при 1550 – 1600° позволяет получить технический кристобалит с низким содержанием остаточного кварца. Однако для получения кристобалита в промышленном масштабе изложенный способ производства нельзя признать целесообразным.

Использование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве добавки позволяет сократить время и снизить температуру обжига кварцевого песка до 1350 – 1400°.

Наиболее удобным оказался обжиг кварцевого песка в предварительно брикетированном виде. Для сохранения целостности и необходимой прочности брикетов, помимо щелочного минерализатора, следует вводить в них спекающую добавку состава  $\text{FeO} : \text{CaO} = 4:1$ .

Во избежание значительного снижения эффективности действия щелочного минерализатора содержание железисто-кальциевой добавки не должно превышать 1 %.

Обжиг следует проводить по возможности с малой продолжительностью пребывания материала в интервале 1300 – 1400° во избежание снижения содержания кристобалита за счет его перехода в тридимит.

При благоприятном составе минерализатора (около 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и до 1 % железисто-кальциевой добавки) и короткой выдержке в области конечных температур можно получить технический продукт с содержанием 85 – 90 % кристобалита, достаточно прочный для осуществления обжига и в то же время характеризующийся значительной пористостью и легкой измельчаемостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Geist, K. M. Kerr. Foundry Trade Journal, 1947, v. 82, 252.
2. K. Neiman. A.F.A. Transactions, 1044, v. 52, 349.
3. H. Brown. Foundry Trade Journal, 1950, v. 88, 648 a. 667.
4. H. O. McIntyre. Foundry, 1955, v. 83, № 3, 96.

5. И. С. Кайнарский. Сб. научн. трудов Всесоюзн. научно-исследовательского ин-та огнеупоров, вып. I (XLVIII).
6. И. С. Кайнарский и Л. И. Карякин. ДАН СССР, 1950, 70, 6, 1049; 1951, 81, 5, 887; 1952, 86, 1, 137.
7. Г. В. Куколев, Н. М. Лозинский и Н. М. Тер-Микаэлянц. Труды ВНИИОК, вып. 26, Харьков, 1934.
8. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Промстройиздат, 1951.
9. И. Е. Дудавский и С. Д. Иосельзон. Огнеупоры, 1950, № 10; 1951, № 6.
10. Н. Н. Синельников. ДАН СССР, 1955, 102, 3, 555; 1956, 110, 4, 651.
11. Н. Н. Синельников. ДАН СССР, 1956, 106, 5, 870.
12. В. А. Брон и Т. С. Игнатова. Огнеупоры, 1953, № 4.
13. В. А. Брон. Огнеупоры. 1948, № 7 и 9.
14. М. Ф. Назаренко и В. Л. Разумова. Огнеупоры, 1957, № 7.
15. Н. Schwiete, H. Stollenwerk. Arch. Eisenhutten., 1955, 26, № 10, 583.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ и И. П. ГАЛКИНА

(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **ОПЫТЫ ЛИТЬЯ МНОГОШАМОТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ШЛИКЕРА**

Прессование изделий из многошамотных масс является в настоящее время основным методом производства шамотных, каолиновых и высокоглиноземистых огнеупоров.

Для производства сложных изделий в малых количествах оказывается невыгодным изготовление стальных пресс-форм и приспособлений. Применяемое пневматическое и электрическое трамбование является трудоемким процессом.

В этой связи целесообразно изучить возможность применения многошамотного керамического литья, имея в виду сохранение технологических преимуществ многошамотных масс и устранение немеханизированных трудоемких процессов.

В статье излагаются результаты лабораторной работы<sup>1</sup> по изучению особенностей керамического литья многошамотных масс с учетом опубликованных данных по шамотному литью [1 – 4].

Исходными материалами были латненская глина ЛТ1, вводимая в количестве 12,5 – 17,5 % и спекшийся каолиновый шамот двух фракций: крупной – размером 0,5 – 1,0 мм или 0,5 – 2,0 мм и мелкой, остаток на сите 4900 *отв/см*<sup>2</sup> от 2 до 10 % (в отдельных опытах применен шамот не имевший остатка на таком сите).

**Разжижение и выбор влажности многошамотного шликера.** Разжижение шликера доводилось, главным образом, обычным щелочным электролитом: натриевым жидким стеклом (модуль 2,8) и содой.

---

<sup>1</sup> В работе принимал участие Ю. В. Куранов.

Шликер характеризовался величиной кажущейся вязкости, определяемой на торсионном вискозиметре конструкции НИИСтройкерамика [5] непосредственно после перемешивания и хранения в течение 10 мин. Текучесть шликера характеризовалась длиной пути истечения порции шликера (100 г), выливаемого на гипсовую наклонную (угол  $10^\circ$ ) доску.

Контролировалось также расслаивание шликера, для оценки которого была разработана методика, заключающаяся в сопоставлении его влажности и зернового состава в верхней и нижней части неподвижного сосуда высотой 70 мм после определенного времени хранения.

Изучение свойств шликера показало, что оптимальные составы электролита лежат в интервале между жидким стеклом и смесью его с содой в соотношении 3:1 (считая по количеству  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Для указанных электролитов наибольшее разжижение массы, состоящей из 15 % глины и 85 % шамота, наблюдается при общем содержании 10 – 15 мг·экв  $\text{Na}_2\text{O}$  на 100 г введенной глины или около 0,05 – 0,07 г  $\text{Na}_2\text{O}$  на 100 г массы. В дальнейшем применялись шликеры, содержащие 15 мг·экв  $\text{Na}_2\text{O}$  на 100 г глины при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидком стекле и в соде 4:1.

Оптимальная влажность шликера, состоящего из 15 % глины, 45 % шамота крупной фракции (0,5 – 1,0 мм) и 40 % шамота тонкой фракции, составляет около 15 %. При этом кажущаяся вязкость шликера находится в пределах 50 – 80 пуаз, а после 10 мин. его хранения она возрастает в полтора – два раза (вязкость шликера из тонкокерамических масс обычно не превышает 4 – 6 пуаз).

Однако, как видно из табл. 1, существенно понизить вязкость шликера за счет увеличения его влажности практически не представляется возможным, так как это приводит к расслаиванию.

После 10 мин. стояния шликера влажностью 16,3 % обнаруживается заметное, а при 17 – 18 % – значительное его расслаивание. При этом крупные фракции шамота оседают в нижней части сосуда вискозиметра, препятствуя вращению цилиндра.

Таблица 1

Характеристика многошамотного шликера

Влажность, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся вязкость, пуазы		Длина пути истечения по наклонной плоскости, см	Содержание фракций > 0,09 мм через 10 мин, %	
		Через 30 сек.	Через 10 мин.		Верх сосуда	Низ сосуда
14,0	2,12	140	270	10,0	49,2	50,4
15,2	2,09	71	137	11,5	49,5	51,0
16,3	2,07	41	101	18,1	46,8	54,1
17,0	2,04	24	123	20,6	39,7	59,3
17,9	2,02	15	227	> 25	38,4	61,4

Значения вязкости, определяемые при испытании после хранения, в этом случае не характеризуют тиксотропного загустевания; они только подтверждают наличие сильного расслаивания шликера и непригодность его для литья. Поэтому минимальная практически допустимая вязкость, отвечающая нераслаивающемуся шликеру при влажности 15 – 16 %, лежит несколько ниже 40 пуаз. При укрупнении шамотных зерен допустимое значение влажности массы может несколько снизиться.

**Влияние вакуумирования шликера.** Пузырьки воздуха, попавшие в вязкий шликер при его подготовке, не удаляются при хранении и остаются в отливках, что подтверждается наличием в изломе сырых и обожженных отливок неравномерно расположенных пустот диам. 2 – 3 мм. Часто пустоты группируются у граней и ребер образцов.

Для устранения этого было применено предварительное вакуумирование шликера толщиной слоя 40 – 50 мм при разрежении 740 – 745 мм рт. ст. После вакуумирования шликера в течение 5 – 7 мин. видимое выделение пузырьков воздуха почти прекращалось, а его влажность практически не менялась (потеря не превышала 0,1 – 0,2 %).

Об эффективности вакуумирования шликера (образцы-цилиндры диаметром и высотой 50 мм) можно судить по показателям табл. 2: объемный вес отливок увеличился на 0,05 г/см<sup>3</sup>, пористость снизилась примерно на 1,5 – 2,0 %.

Вакуумирование в основном устраняет пузырьки в отливках. По-видимому, вакуумирование с одновременным перемешиванием позволило бы получить более полное удаление воздуха из массы.

Таблица 2

Влияние вакуумирования на свойства многошамотного шликера

№ опыта	Характеристика шликера*		Плотность шликера, г/см <sup>3</sup>	Показатели высушенных отливок	
	Влажность, %	Не вакуумированный (нв), вакуумированный (в)		Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %
1	14,9	нв	2,06	1,93	25,2
		в	2,11	1,98	23,4
2**	14,7	нв	2,07	1,97	22,3
		в	2,12	2,02	20,7
3***	15,7	нв	2,05	2,02	19,5
		в	2,08	2,05	17,3

\* Состав шликера, %: 12,5 глины; 45 шамота крупной фракции; 42,5 шамота мелкой фракции.

\*\* С вибрацией гипсовой формы в течение 1 мин. после заливки шликера.

\*\*\* С вибрацией гипсовой формы в течение 1 мин. через 30 мин. после заливки шликера.

В дальнейших опытах использованы вакуумированные шликеры.

**Выбор условий вибрации и ее влияние.** При литье цилиндрических образцов в разборных гипсовых формах с литниковой воронкой в изломе наблюдается усадочная раковина (рис. 1) или рыхлый участок. Причина появления этого дефекта заключается в том, что по мере тиксотропного загустевания и влагоотдачи затрудняется поступление из литника новых порций шликера, которые должны компенсировать его усадку при наборе черепка. С целью устранения этого дефекта было решено испытать вибрацию.



Рис. 1. Излом литого образца с усадочной раковиной

Проверено влияние вибрации на интенсивность расслаивания шликера. Для этого разъемный металлический цилиндр высотой 70 мм с залитым шликером подвергался вибрации на вибрационной площадке конструкции А. Е. Десова и П. С. Кузнецова с частотой 50 гц. Результаты определения расслаивания при вибрации приведены в табл. 3.

Вибрация в течение двух минут вызывает заметное расслаивание шликера, в течение 5 мин. – расслаивание резко усиливается. Поэтому длительная вибрация многошамотного шликера недопустима. Достаточно, по-видимому, кратковременная вибрация, при которой

шликер сразу становится легкотекучим. В связи с этим, в дальнейших опытах вибратор включался в работу на одну минуту.

Влияние вибрации на плотность отливок видно из табл. 4.

Первый вариант опытов указывает на эффективность вибрации, особенно через 30 мин. после заливки формы, из второго варианта видно, что лучшие и одинаковые показатели отливок получаются при вибрации через 30 мин. и через 1 час после заливки формы.

Последующие опыты (варианты № 3, 4, 5) подтвердили эффективность вибрации через 45 мин., а также двукратной вибрации через 45 мин. и через 2 часа.

В изломе образцы после вибрации не имеют рыхлого участка.

Оптимальные условия вибрации зависят от формы и размеров образцов. Для образцов сложной формы может потребоваться вибрация непосредственно после заливки.



Таблица 3

## Показатели расслаивания шликера

№ опыта	Состав масс, %				Влажность шликера, %								Содержание фракции < 0,09 мм, %				
	Глина латненская	Шамот каолиновый			начальная	Без вибрации, за 30 мин.		После вибрации в течение				Без вибрации, за 30 мин.		После вибрации в течение			
		Крупная фракция, мм		Тонкая* фракция				2 мин.		5 мин.				2 мин.		5 мин.	
		0,5- 1	0,5- 2,0			Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ		
1	12,5	45,0	-	42,5		14,8	15,0	14,6	15,5	13,4	17,5	12,2	50,3	50,6	46,8	56,3	42,2
2	12,5	-	45,0	42,5	15,3	15,6	15,0	17,0	13,4	19,3	10,9	50,0	50,5	42,5	58,2	31,7	68,9
3	12,5	-	35,0	52,5	14,9	15,0	14,9	15,9	14,0	17,0	13,0	40,4	40,5	37,3	42,3	29,8	50,1

\* Остаток на сите 4900  $отв/см^2$  10 %.

**О влагоотдаче многосамотного шликера и времени набора черепка.** Опыты определения скорости влагоотдачи и времени затвердевания отливки шликера проводились в открытой цилиндрической гипсовой форме диам. 65, высотой 40 мм. Типичные кривые влагоотдачи для трех масс приведены на рис. 2. По мере набора черепка скорость влагоотдачи уменьшалась.

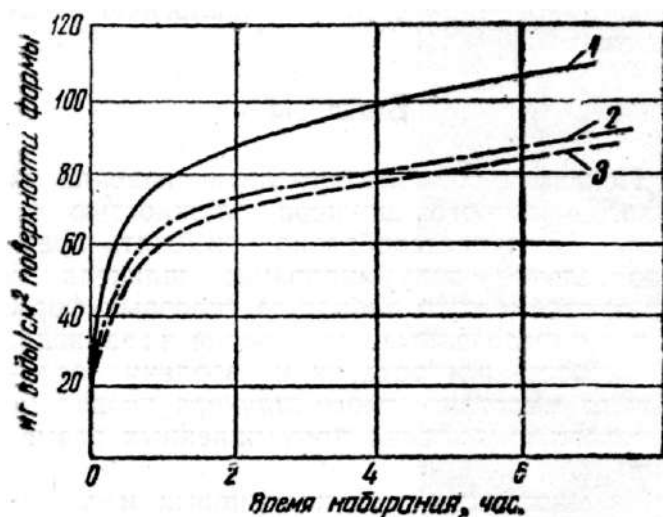


Рис. 2. Кривые влагоотдачи многосамотного шликера в гипсовой форме. Составы масс, %:

1 – 12,5 глины, 42,5 шамота тонкой фракции, 45 шамота крупной фракции; 2 – 17,5 глины, 37,5 шамота тонкой фракции, 45 шамота крупной фракции; 3 – 12,5 глины, 52,5 шамота тонкой фракции, 35 шамота крупной фракции

При повторных опытах имели место колебания в скорости влагоотдача, однако установлено, что этот показатель заметно снижается при увеличении в шликере содержания глины и шамота тонких фракций и что время набора черепка соответственно возрастает при увеличении содержания глины. Продолжительность набора черепка зависит также от размеров и конфигурации изделия.

В примененной форме полный набор черепка практически происходил в течение 4 – 5 часов при содержании в шликере 12,5 %

глины и 10 – 12 часов – при содержании 17,5 % глины. Определения показали, что у стен формы влажность составляет 10 %, а в наиболее удаленном месте от стен – 12 – 12,5 %.

Образцы размерами  $80 \times 80 \times 100$  мм извлекали из формы через 20 часов.

Типичный литейный фаянсовый шликер имеет влагоотдачу в тонком слое порядка  $50 \text{ мг/см}^2$  за 30 мин. и  $70 \text{ мг/см}^2$  за 3 часа. Это незначительно отличается от показателей по влагоотдаче многошамотного шликера (см. рис. 2). Одинаковому количеству отданной влаги в случае многошамотного шликера соответствуют значительно больший вес и толщина набранного черепка, так как влажность при наборе черепка снижается всего на 3 – 4 %.

При литье многошамотных изделий создаются более благоприятные условия для получения в приемлемые сроки изделий значительных размеров.

Таблица 4

## Влияние вибрации на плотность отливок

№ варианта	Состав масс, %			Характеристика шликера		Интервал между заливкой и вибрациями, мин.	Характеристика отливок			
	Глина латненская	Каолиновый шамот		Влажность, %	Не вакуумированный (нв), вакуумированный (в)		До обжига		После обжига	
		Тонкая фракция (остаток на сите 4900 отв/см <sup>2</sup> до 10 %)	0,5-1 мм				Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %
1	12,5	42,5	45,0	15,5	нв	Без вибрации	1,98	23,3	2,12	18,2
						0	2,00	22,2	-	-
						10	2,02	21,5	-	-
						30	2,03	21,0	2,17	16,5
2	12,5	42,5	45,0	14,7	нв	0	1,97	22,3	2,16	16,5
						0	2,02	20,7	2,20	15,5
					в	30	2,04	19,6	2,21	14,0
						60	2,04	20,0	2,21	14,5
						120	2,03	20,3	2,20	15,0
3	12,5	42,5	45,0	14,2	в	0	2,02	19,7	2,15	17,8
						45	2,03	19,7	2,17	16,9
						120	2,02	19,6	2,17	17,0
						0 и 45*	2,03	19,6	2,16	17,3
						0 и 120*	2,02	20,0	2,15	17,2
						45 и 120*	2,04	19,2	2,17	16,5
4	17,5	37,5	45,0	15,1	в	Без вибрации	1,99	21,5	2,11	18,2
						45	2,02	21,0	2,13	17,4
						45 и 120*	2,01	21,5	2,13	18,0
5	12,5	52,5	35,0	14,9	в	Без вибрации	1,99	23,0	2,23	12,8
						45	2,01	22,5	2,27	11,5
						45 и 120*	2,02	22,0	2,26	12,2

\* Двукратная вибрация.

Целесообразно изучить возможность ускорения влагоотдачи многошамотного шликера разжижением его органическими поверхностно-активными добавками с соответствующим снижением щелочности [7, 8].

Влияние состава литейной многошамотной массы. В табл. 5 приведены основные показатели свойств литейного шликера, отливок (цилиндры диаметром и высотой 50 мм) и обожженных образцов в сопоставлении со свойствами прессованных образцов; шликер – вакуумированный, нормальной текучести, отливки вибрировались в форме спустя 45 мин. и 2 часа после заливки. Прессованные многошамотные образцы изготовлены при оптимальном варианте подготовки массы [9] и двустороннем прессовании под давлением 600 кг/см<sup>2</sup>. Все образцы обжигали при 1470° с шестичасовой выдержкой.

Из табл. 5 видно, что литые образцы, по сравнению с прессованными аналогичного состава, характеризуются пониженным объемным весом и повышенной кажущейся пористостью. Усадка в обжиге прессованных и литых образцов практически одинакова. Значительная усадка (до 12 % по объему), происходящая при влагоотдаче шликера и твердении сырца, в основном компенсируется поступлением дополнительных порций шликера из литника. Поэтому общая усадка литых образцов превышает огневую усадку всего на 1,5 %.

Укрупнение предельного размера шамотных зерен с 1 до 2 мм не вызвало расслаивания многошамотного шликера и заметного ухудшения его литейных свойств, но привело к некоторому снижению плотности изделий. Аналогичное снижение обнаружено и в прессованных образцах, что обычно не наблюдается при изготовлении многошамотных изделий [9]. Поэтому можно полагать, что небольшое снижение плотности обуславливается меньшей плотностью зерен в крупной фракции.

Таким образом, в зависимости от требований к изделиям (внешний вид, термостойкость) допустимо увеличивать размер зерен крупной фракции до 2 мм, а возможно и более. При отсутствии особых требований по термостойкости целесообразно, по-видимому, применять шамот с зерном до 1,0 – 1,5 мм.

Повышение содержания тонкой фракции сверх 50 % приводит, как и в прессованных многошамотных массах [9], к снижению плотности сырца и в то же время к повышению плотности изделий за счет улучшения спекаемости. Огневая усадка при этом возрастает, но остается в приемлемых пределах.

Метод литья облегчает возможность повышения плотности обожженных изделий за счет увеличения содержания тонких фракций шамота: при прессовании повышение содержания такого шамота в массе обычно ограничивается из-за склонности ее к перепрессовке.

Повышение содержания глины с 12,5 до 17,5 % мало отразилось на свойствах отливок. Учитывая условия влагоотдачи массы, можно считать, что рациональное содержание глины в многошамотном шликере должно, как правило, составлять 12 – 15 %.

Помимо цилиндров из массы 1 были отлиты образцы размерами 80x80x100 мм. Вибрация осуществлялась через 2 и 4 часа после заливки формы. Рыхлой зоны в изломе не обнаружено, наблюдались небольшие щелевидные усадочные раковины. Показатели качества отливок следующие: объемный вес сырца – 2,04 г/см<sup>3</sup>, объемный вес обожженного образца – 2,20 г/см<sup>3</sup>, усадка в обжиге – 3,0 %, кажущаяся пористость – 14,5 %.

Таблица 5

Сравнительные показатели свойств образцов из многошамотных масс,  
изготовленных методами литья и прессования

№ опыта	Состав масс, %				Способ изготовления образцов	Влажность, %	Плотность шликера, г/см <sup>3</sup>	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>		Кажущаяся пористость, %		Объемная усадка при наборе черепка, %	Линейная усадка в обжиге, %	Предел прочности при сжатии после обжига, кг/см <sup>2</sup>
	Глина латненская	Шамот каолиновый						До обжига	После обжига <sup>**</sup>	До обжига	После обжига			
		Тонкая фракция <sup>*</sup>	0,5-1 мм	0,5-2 мм										
1	12,5	42,5	45,0	-	Литье	14,2	2,120	2,04	2,17	19,2	16,5	11,0	2,7	510
2	12,5	42,5	45,0	-	Прессование	-	-	2,14	2,32	17,7	10,1	-	3,1	940
3	12,5	42,5	-	45,0	Литье	13,5	2,100	1,99	2,12	21,0	18,0	9,0	2,8	420
4	12,5	42,5	-	45,0	Прессование	-	-	2,12	2,27	18,1	11,5	-	2,8	970
5	17,5	37,5	45,0	-	Литье	15,1	2,030	2,02	2,13	21,0	17,4	12,5	2,8	-
6	12,5	52,5	35,0	-	Литье	14,9	2,115	2,02	2,26	22,0	12,2	11,5	4,2	800

\* Остаток на сите 4900 *отв/см<sup>2</sup>* до 10 %.

\*\* При 1470 °С.

Произведены также опыты литья высокоглиноземистых многошамотных масс с шамотом, содержащим около 70 %  $Al_2O_3$ . Оказалось, что в связи с повышением удельного и объемного веса шамота влажность шликера может быть снижена примерно на 1 % при той же текучести. При этом шликер не обнаружил увеличенной склонности к расслаиванию. По влиянию всех указанных факторов и степени уплотнения отливок высокоглиноземистые массы аналогичны шамотным.

### **Выводы**

Показана возможность литья изделий из многошамотного шликера влажностью не более 15 %; целесообразно применять предварительное вакуумирование шликера и кратковременную вибрацию гипсовых форм, через определенные сроки после их заливки.

Скорость влагоотдачи и твердения отливок из многошамотного шликера позволяет изготавливать изделия промышленных размеров.

Из многошамотных каолиновых масс получены отливки небольших размеров до-100x80x80 мм, характеризующиеся после обжига при 1470° следующими показателями; объемный вес 2,17 – 2,26 г/см<sup>3</sup>; пористость 12 – 18 %; предел прочности при сжатии 420 – 800 кг/см<sup>2</sup>; огневая усадка – 2,7 – 4,2; общая усадка по отношению к размерам гипсовых форм 4 – 5 %.

Использование литейной технологии представляет интерес для производства сложных многошамотных изделий (включая высокоглиноземистые), оформление которых способом прессования неосуществимо или весьма затруднительно.

Для проверки и уточнения разработанных технологических параметров и выявления технико-экономической эффективности метода проводятся производственные испытания.



## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, С. А. Жихаревич, И. Г. Шахнович. Стекло и керамика, 1930, № 1.
2. Т. П. Филинцев, Р. И. Розенберг. Стекло и керамика, 1938, № 6.
3. Р. Т. Махль. Сб. статей «Литье фарфорово-фаянсовых изделий и капсул». Гизместпром, 1939.
4. J. J. Duggan. Bull. Amer. Ceram. Soc., 1955, 34, № 3.
5. З. А. Носова, В. А. Чернов. Труды НИИСтройкерамики, Промстройиздат, 1950, вып. 4.
6. Т. Х. Федорова. Диссертация, МХТИ им. Менделеева. 1953.
7. Г. В. Куколев. Сб. статей «Физико-химические основы керамики», Промстройиздат, 1956.
8. Г. В. Куколев. Л. А. Щукарева. Стекло и керамика, 1953. № 7.
9. Ю. Ф. Панкратов, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. Огнеупоры, 1957, № 3.

Л. В. ВИНОГРАДОВА, Г. С. МАКАРОВА, Д. С. РУТМАН

(Подольский завод огнеупорных изделий)

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Г. А. СЕРОВА

(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **ПРОИЗВОДСТВО СПЕКШЕЙСЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКИСИ МАГНИЯ**

Подольским заводом огнеупорных изделий совместно с кафедрой керамики Химико-технологического института им. Менделеева разработан технологический процесс производства из окиси магния тонкостенных спекшихся тиглей для плавки металлов, а также пирометрической аппаратуры – защитных наконечников и капиллярных трубок для термопар.

Исходным материалом служит техническая окись магния с содержанием – 98 % MgO.

Условия предварительной подготовки исходного материала (температура обжига и характер измельчения) выбраны на основании работ, проведенных ранее<sup>11</sup>.

Приводим основные положения технологического процесса.

Техническую окись магния предварительно обжигают в порошкообразном виде в капсулах при 1300°. Обожженный порошок измельчают в вибромельнице стальными шарами. Намол железа составляет 0,1 – 0,2 %.

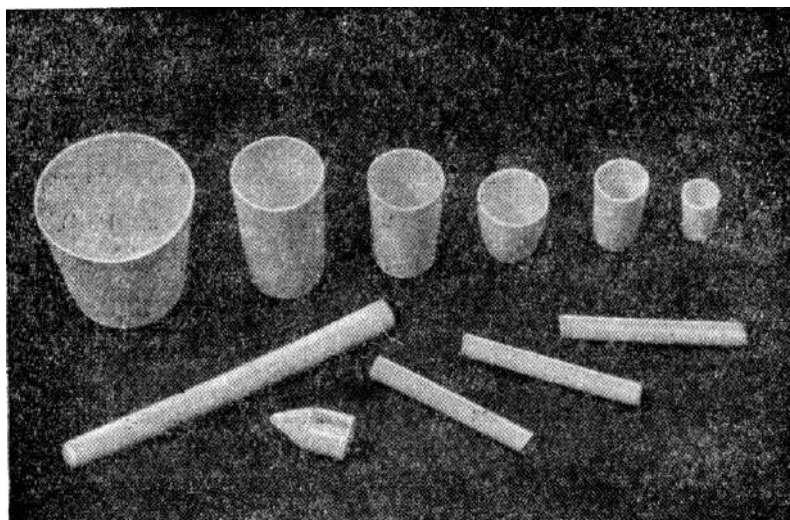
Пластифицируют порошок парафином с добавкой олеиновой кислоты. Относительно высокая пористость и удельная поверхность подготовленной окиси магния вызывают необходимость введения до 23 – 25 % пластифицирующей связки.

---

<sup>1</sup> Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Цзян Дун-хуа. Огнеупоры, 1961, №2.

Оформление из окиси магния тиглей и наконечников (чехлов) для термопар методом «намораживания» позволяет получать изделия со стенками толщиной от 5 до 0,3 мм.

Оформление одно- и двухканальных защитных капилляров для термопар производится «протягиванием» при содержании пластифицирующей связки в массе около 20 %.



Изделия из окиси магния

После частичного выжигания парафиновой связки при температуре около 200° изделия обжигают в электропечи с молибденовым сопротивлением в восстановительной среде (H<sub>2</sub>) при 1700°. Общая продолжительность обжига составляет 5 – 6 час, в том числе пребывание изделий в зоне высоких температур – 2 часа.

Указанные условия обжига обеспечивают достаточную полноту спекания материала: объемный вес изделий составляет в среднем 3,36 – 3,38 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся пористость 0 – 0,4 %; окраска изделий белая, просвечиваемость хорошая.

Изделия можно обжигать и в пламенной печи, однако при этом они отличаются не вполне равномерной светло-желтой окраской, иногда с мелкой мушкой. Обжиг в пламенной печи применим в тех случаях,

когда размеры изделий не позволяют обжигать их в электропечи с молибденовым нагревателем.

Изготавливаемая в настоящее время защитная пирометрическая керамика из окиси магния – в виде чехлов для термопар, капиллярных трубок и бус (см. рисунок) – позволяет вести замеры при температурах выше 2000°. Спекшиеся тигли из окиси магния находят широкое применение для выплавки чистых сплавов.

Относительно несложная технология позволяет выпускать готовую продукцию при небольших отходах производства и получать изделия, предназначенные для эксплуатации при высоких температурах.

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, ЦЗЯН ДУН-ХУА  
(Химико-технологический институт им. Менделеева)

## **ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОВОЙ ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ**

Влияние добавок на спекание окиси магния весьма существенно; оно широко изучалось при разработке технологии периклазовой керамики [1 – 8]. В большинстве работ не стремились получать полностью спекшийся периклазовый черепок. Поэтому действие добавок рассматривали при относительно низких температурах (ниже 1500 – 1600°) и при сравнительно небольшом измельчении исходных порошков MgO.

Также недостаточно изучено влияние различающихся по активности исходных материалов (например, плавленной MgO и более активной, полученной путем обжига) и вводимых добавок на микроструктуру и физико-технические свойства спекшейся периклазовой керамики. Отсутствие этих данных затрудняет выпуск таких материалов с оптимальными рабочими свойствами.

Одновременно следует отметить, что низкая термическая стойкость спекшихся изделий из чистой MgO часто ограничивает возможность их применения.

Статья посвящена влиянию ряда добавок на спекание, микроструктуру и некоторые свойства периклазовой керамики на основе различных видов исходной окиси магния. Основное внимание уделяли повышению термической стойкости спекшейся периклазовой керамики.

Влияние добавок изучали на двух исходных материалах: 1) окиси магния марки «ч» (ГОСТ 844-48), предварительно обожженной при

1300°, вибромолотой в течение 60 мин., обозначаемой в дальнейшем ч-1300-60;

2) плавленной окиси магния, вибромолотой в течение 60 мин., обозначаемой П-60.

Выбор материалов сделан, исходя из результатов, полученных ранее [9]. Массы из ч-1300-60 имеют определенные технологические преимущества, в частности хорошую спекаемость. Из П-60 получается плотный сырец, но этот материал является наиболее трудноспекающимся среди всех исследованных вибромолотых порошков. Предполагалось, что при использовании этих двух порошков можно выявить разницу между влиянием добавок на спекаемость, микроструктуру и свойства образцов из активной и инертной MgO. Учитывая, что различный характер кристаллизации структурных составляющих материала оказывает в некоторых случаях положительное влияние на повышение термической стойкости [10], поставили ряд опытов на смесях из 50 вес. % чистой (ч-1300-60) и 50 вес. % плавленной (П-60) MgO.

В качестве добавок применяли  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$ , оказывающие весьма эффективное влияние на процесс спекания MgO, а также  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , сведения о действии которых на спекание MgO противоречивы. По имеющимся данным,  $Al_2O_3$  существенно повышает термическую стойкость магнезитовых изделий [7, 11 – 13].

Вначале изучали влияние добавок на спекание, микроструктуру и фазовый состав материала; на основе полученных результатов выбрали состав и температуру обжига масс для изучения их свойств.

**Спекаемость, микроструктура и фазовый состав.** В так называемой чистой окиси магния содержится ~ 1 % CaO. Обнаружены следы других примесей. В исходной плавленной MgO содержится 0,3 % CaO, 0,2 %  $Fe_2O_3$ , 0,3  $Al_2O_3$  и 0,6 %  $SiO_2$ .

Для изучения спекаемости MgO добавки TiO<sub>2</sub> (марки «ч» по ТУ МХП 3052-55) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марки ч.д.а. по ГОСТ 4173-48) вводили 0,5, 1, 2 и 4 %; добавки технического глинозема (марки Г-0), предварительно обожженного при 1450°, и нестабилизированной технической двуокиси циркония (98 % ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>), предварительно обожженной при 1700°, вводили 1, 2, 4 и 8 %.

Добавки смешивали с окисью магния при совместном сухом помоле в вибрационной мельнице типа М-10 в течение одного часа<sup>1</sup>. Порошки смешивали с раствором воска в ССl<sub>4</sub> с таким расчетом, чтобы после испарения ССl<sub>4</sub> весовое содержание воска в массе составляло 3 %. Из пластифицированных порошков под давлением 100 кг/см<sup>2</sup> прессовали цилиндрические образцы диам. 22, высотой 12 мм.

Давление прессования подобрано на основе предварительных опытов, показавших, что оно обеспечивает приблизительно такую же плотность необожженных образцов, как литье под давлением при содержании 18 – 20 % термопластичной связки. Метод литья использован в дальнейшем при изготовлении образцов для изучения их физико-технических свойств.

Массы обжигали в печи, отапливаемой керосином, при 1400, 1500, 1600, 1700, 1750° с двухчасовой выдержкой. В табл. 1 приводится характеристика спекания и рекристаллизации образцов лишь при 1600 и 1750°. Температуры полного спекания<sup>2</sup> и начала пережога (снижения плотности) для масс без добавок и при оптимальном содержании каждой добавки приведены в табл. 2.

Обожженная чистая MgO без добавок достигает совокупности показателей полного спекания при 1750°. Однако уже в интервале 1500 –

---

<sup>1</sup> Абсолютная удельная поверхность MgO и зерновой состав порошков, получаемых при таком измельчении, охарактеризованы ранее [9].

<sup>2</sup> В качестве критерия «полного спекания» образцов принимается объемный вес > 3,40 г/см<sup>3</sup> при кажущейся пористости не более 1 %.

1700° образцы весьма близки к полному спеканию: объемный вес равен 3,35 – 3,40 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся пористость 2 – 3 %.

Добавки TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в общем несколько способствуют спеканию масс из обожженной MgO; значительно больше этот эффект наблюдается для трудноспекающихся масс из плавленной MgO. Более эффективно снижается температура спекания при добавке TiO<sub>2</sub>. Добавки ZrO<sub>2</sub> несколько облегчают спекание плавленной MgO; ее влияние на спекание обожженной MgO носит скорее отрицательный характер.

Сравнительно малоэффективное влияние добавок на спекание активной MgO (ч-1300-60) объясняется, по-видимому, тем, что при нагревании этого материала до температуры выше 1400° в его решетке уже оказывается достаточно большое количество дефектов, определяющих процесс спекания. Дополнительные дефекты, появляющиеся под влиянием добавок при образовании твердых растворов или при химическом взаимодействии, в этом случае сравнительно незначительны.

Напротив, при использовании инертной плавленной MgO, бедной собственными вакансиями при этих температурах, дополнительные вакансии могут становиться более заметным фактором, ускоряющим процесс ее спекания. Не исключена возможность, что определенную роль в повышении эффективности влияния добавок на спекание порошка П-60 играет химический состав исходных порошков.

По спекаемости массы из смеси Ч-1300-60 и П-60 без добавок и с добавкой TiO<sub>2</sub> занимают среднее место между соответствующими массами из ч-1300-60 и П-60.

Во всех исследуемых случаях наблюдается соответствие между эффективностью спекающего действия отдельных добавок и вызываемым ими увеличением размеров кристаллов периклаза в обожженном материале.



При увеличении содержания добавок выше некоторого предела (для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,4 %, для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 %, для  $\text{ZrO}_2$  в случае плавленной  $\text{MgO}$  4 %) дальнейшее улучшение спекания и ускорение роста кристаллов в общем не имеет места. Наблюдается даже обратная тенденция. Заметно также, что оптимальное содержание добавок, соответствующее наибольшему росту кристаллов, уменьшается при повышении температуры обжига.

В ряде масс с добавками обнаружены признаки начала пережога в пределах изученного температурного интервала (см. табл. 2).

Рентгенографическим и петрографическим анализами установлено, что новообразованиями в массе из чистой окиси магния с добавками 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является шпинель ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и незначительное количество алюмината кальция, образуемого, по-видимому, при взаимодействии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\text{CaO}$ , имеющейся в исходном сырье; при добавке 4 %  $\text{TiO}_2$  новообразованиями являются  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ; при добавке 8 %  $\text{ZrO}_2$  – кубическая  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ ; при добавке 4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – твердый раствор магнезиоферрита в периклазе и незначительное количество гематита.

Использование различных видов исходной окиси магния (ч-1300-60, П-60, их смеси) не оказывает существенного влияния на микроструктуру образцов, обожженных до полного спекания. В спекшихся образцах с добавками влияние исходной  $\text{MgO}$  на микроструктуру также незначительно.

Микроструктура массы Чб (см. табл. 1) представлена мелкими кристаллами периклаза неправильной формы с большим количеством мелких пор внутри кристаллов (рис. 1). Масса Пб отличается только меньшим количеством пор внутри кристаллов.

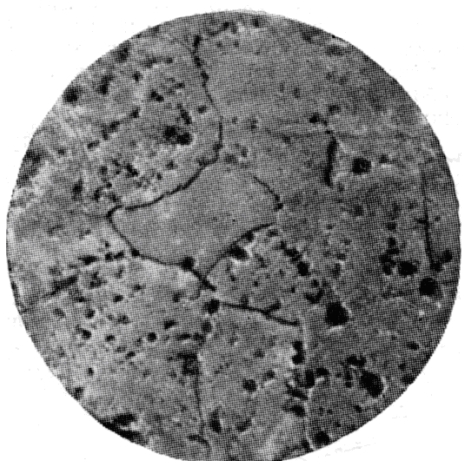


Рис. 1. Микроструктура массы Чб; обжиг при 1750°. × 400. Свет отраженный

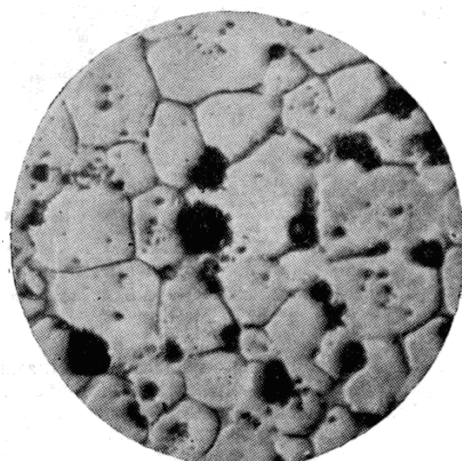


Рис. 2. Микроструктура массы Ч4Т; обжиг при 1750°. × 160. Свет отраженный

При всех добавках в массу из чистой MgO кристаллы становятся более изометричными (с  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  более угловатыми, с  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  более округлыми). Количество пор внутри кристаллов уменьшается (рис. 2).

В массах с добавками  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $Fe_2O_3$  отдельные кристаллы новообразований разбросаны между кристаллами периклаза и внутри них. В этих массах местами также обнаружены тончайшие слои стекла. В массе с  $Fe_2O_3$  обнаружен распад твердых растворов магнезиоферрита в периклазе по контуру кристаллов периклаза.

Характерные особенности микроструктуры спекшихся масс с  $Al_2O_3$  заключаются в наличии большого количества четких трещин спайности в кристаллах периклаза и в образовании явно заметных межкристаллических прослоек, состоящих, по-видимому, из смеси шпинели и алюмината кальция, по которым нередко наблюдаются микротрещины (рис. 3). С увеличением количества  $Al_2O_3$  эти структурные особенности становятся более четкими.

Некоторые свойства периклазовых огнеупоров, состав масс и температуры их обжига, принятые для исследования физико-технических свойств, приведены в табл. 3.

Таблица 1

Спекание и рекристаллизация образцов из MgO с добавками

Добавки		Обозначение масс	Объемный вес сырья на прокаленный вес, г/см <sup>3</sup>	Показатели образцов после обжига до							
материал	%			1600 °С				1750 °С			
				Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Размеры кристаллов периклаза, мк		Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Размеры кристаллов периклаза, мк	
От – до	средние	От – до	средние								
Образцы из чистой окиси магния											
-	-	Ч6	1,73	3,40	2,9	6-25	15	3,42	0,5	25-80	45
TiO <sub>2</sub>	0,5	Ч0,5Т	1,73	3,45	1,0	20-50	35	3,43	0,0	35-150	90
	1	Ч1Т	1,73	3,45	1,8	20-60	40	3,43	0,5	40-180	100
	2	Ч2Т	1,71	3,49	1,1	20-65	45	3,50	0,0	40-180	115
	4	Ч4Т	1,74	3,55	0,0	20-75	52	3,49	0,0	60-160	105
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	Ч0,5F	1,73	3,41	4,5	-	-	3,41	2,5	30-100	65
	1	Ч1F	1,73	3,44	2,2	15-45	30	3,38	3,5	30-120	75
	2	Ч2F	1,73	3,51	0,0	10-60	40	3,42	2,0	35-165	95
	4	Ч4F	1,75	3,56	0,0	15-65	45	3,51	0,0	40-160	95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Ч1А	1,73	3,47	0,0	10-40	25	3,42	0,0	30-115	65
	2	Ч2А	1,72	3,41	0,2	10-45	25	3,38	0,0	30-120	70
	4	Ч4А	1,70	3,41	0,0	10-75	40	3,41	0,5	40-130	80
	8	Ч8А	1,74	3,43	0,9	10-75	35	3,40	0,0	35-130	70

Продолжение Таблицы 1

ZrO <sub>2</sub>	1	Ч1Z	1,72	3,42	3,6	6-35	25	3,38	0,5	30-80	45
	2	Ч2Z	1,72	3,41	3,9	6-40	28	3,39	0,5	25-80	45
	4	Ч4Z	1,75	3,27	8,2	6-30	20	3,30	5,5	25-100	50
	8	Ч8Z	1,84	3,39	6,0	6-40	30	3,49	0,0	25-100	50
Образцы из плавленной окиси магния											
-	-	Пб	2,16	3,20	9,7	-	-	3,31	4,5	20-80	40
TiO <sub>2</sub>	0,5	П0,5Т	2,12	3,25	8,2	-	-	3,31	1,0	45-100	80
	1	П1Т	2,14	3,33	4,8	-	-	3,38	0,0	45-150	95
	2	П2Т	2,14	3,47	0,0	30-80	55	3,40	0,0	60-180	105
	4	П4Т	2,17	3,50	0,0	-	-	3,40	0,0	60-180	115
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	П0,5F	2,03	3,24	8,5	-	-	3,36	0,0	-	-
	1	П1F	2,04	3,26	8,1	-	-	3,31	0,5	-	-
	2	П2F	2,03	3,32	4,9	-	-	3,33	0,0	30-160	90
	4	П4F	2,15	3,33	6,5	-	-	3,32	4,5	35-165	95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	П1А	2,14	3,25	6,5	-	-	3,39	0,0	50-100	75
	2	П2А	2,14	3,29	4,9	-	-	3,41	0,0	50-120	75
	4	П4А	2,17	3,34	4,5	15-90	45	3,41	0,0	45-150	90
	8	П8А	2,21	3,24	8,9	-	-	3,47	0,0	40-140	80
ZrO <sub>2</sub>	1	П1Z	2,10	3,18	9,9	-	-	3,35	0,0	-	-
	2	П2Z	2,09	3,23	8,7	-	-	3,33	0,0	-	-
	4	П4Z	2,18	3,31	6,7	-	-	3,39	0,0	30-100	65
	8	П8Z	2,24	3,29	9,6	-	-	3,35	6,0	30-100	60
Образцы из смеси чистой и плавленной окиси магния (1:1)											
-	-	Сб	1,90	3,35	4,6	-	-	3,34	2,0	20-85	44
TiO <sub>2</sub>	1	С1Т	1,85	3,39	4,7	-	-	3,41	0,0	50-160	90

Для определения температуры деформации под нагрузкой образцы изготавливали прессованием под давлением 100 кг/см<sup>2</sup>. Для всех остальных определений образцы изготавливали методом горячего литья

под давлением на органическом пластификаторе из 95 % парафина и 5 % олеиновой кислоты. Для масс из ч-1300-60 необходимое количество пластификатора оказалось равным 20 % (в 100 %), для масс из П-60 16,5 %, для масс из их смесей 18,5 %. Были разработаны режимы литья изделий и термообработки для удаления органической связи.

Температуру деформации определяли стандартным методом, коэффициент термического расширения – на кварцевом dilatометре при нагревании до 800°.

Таблица 2

Температуры полного спекания и начала пережога при оптимальных содержаниях добавок

Температура, °С	Добавки				
	Без добавок	4 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 % TiO <sub>2</sub>	2 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 % ZrO <sub>2</sub>
Исходное сырье – чистая окись магния					
Полное спекание	1600-1700	1600	1600	1500	>1750
Начало пережога	>1750	1750	1700	1700	-
Исходное сырье – плавленая окись магния					
Полное спекание	>1750	1700	1600	1700	1750
Начало пережога	-	>1750	1700	1750	>1750

Предел прочности при изгибе определяли на стержнях диам. 8 мм при расстоянии между опорными призмами 60 мм, термическую стойкость – на таких же стержнях по величине остаточной прочности при изгибе в процентах после одной теплосмены (нагрев до 250°, охлаждение в холодной воде). Этот показатель является в известной мере условным. Однако ранее отмечалось, что термическая стойкость различных масс спекшегося корундового огнеупора, определенная по этому способу, удовлетворительно соответствует показателям, получаемым на тиглях из тех же масс [14]. В дальнейшем, при рассмотрении влияния отдельных факторов на термическую стойкость, условность полученной характеристики не оговаривается.

Модуль упругости определяли динамическим методом по резонансной частоте колебаний изгиба стержня диам. 8, длиной 90 – 100 мм при комнатной температуре и для некоторых масс при температурах до 800° (см. табл. 3).

Следует отметить, что образцы, изготовленные методом горячего литья, по спекаемости и микроструктуре существенно не отличались от прессованных образцов.

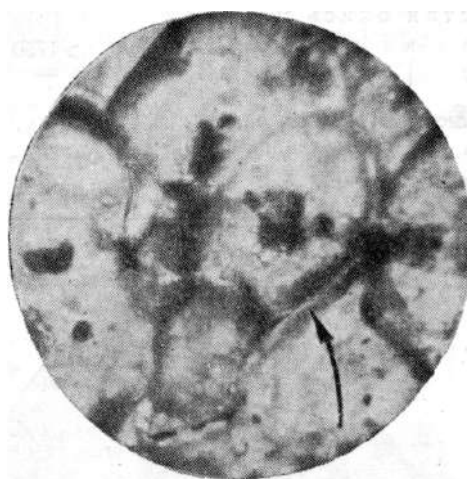


Рис. 3. Рис. 2. Микроструктура массы Ч8А; обжиг при 1750°.  
× 400. Свет проходящий. Стрелка показывает микротрещины

В спекшихся образцах из изученных масс при максимально достигнутых в испытательной печи температурах ~ 1850° начала деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> не обнаружено, вследствие чего этот показатель не включен в таблицу.

Исследуемые добавки не оказывают существенного влияния на величину коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ) спекшихся образцов MgO ( $\alpha_{20-800} = 13,3 \cdot 10^{-6}$ ). При добавках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> наблюдается лишь некоторая тенденция к снижению  $\alpha$ , при добавке Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – к повышению. Следовательно, расхождения в величине  $\alpha$  изученных масс не могут являться причиной разной термической стойкости.

При увеличении температуры обжига с 1600 до 1750° предел прочности при изгибе ( $\sigma$ ) спекшихся масс из чистой окиси магния как без добавок, так и с добавками падает. Добавки  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$  снижают  $\sigma$  спекшихся образцов чистой  $MgO$ . Для образцов плавленной  $MgO$ , обожженных при 1750°, наблюдается аналогичное влияние добавок. При 1600° эти добавки способствуют некоторому повышению прочности образцов из плавленной  $MgO$ , что обусловлено значительным повышением их плотности.

Из совокупности полученных результатов видно, что главным фактором, влияющим на прочность спекшейся периклазовой керамики, являются размеры кристаллов. В случае добавки  $Al_2O_3$  определенное влияние на снижение прочности могут оказать и межкристаллические слои с проходящими по ним микротрещинами.

Полученное значение модуля упругости ( $E$ ) для образцов из чистой  $MgO$ , обожженных при 1750° ( $E = 3,05 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2$ ), весьма близко к полученным динамическим методом [15].

Совокупность полученных показателей свидетельствует о том, что добавки  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и в особенности  $Al_2O_3$  способствуют заметному снижению модуля упругости спекшихся образцов. Однако из-за высокой «чувствительности» модуля к изменению объемного веса эта закономерность в некоторых случаях нарушается под влиянием небольших отклонений в плотности спекшихся образцов.

С увеличением количества  $Al_2O_3$  модуль упругости образцов последовательно снижается. Наиболее эффективное и устойчивое влияние  $Al_2O_3$  на снижение модуля упругости связано, по-видимому, с отмеченными особенностями микроструктуры.

Таблица 3

## Влияние добавок на некоторые свойства образцов из MgO

Обозначение масс	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>		Средние размеры кристаллов периклаза, мк		Предел прочности при изгибе $\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>		Модуль упругости при комнатной температуре $E \cdot 10^{-6}$ , кг/см <sup>2</sup>		$(\sigma/E) \cdot 10^6$		Коэффициент линейного расширения в интервале 20-800 °С, $\alpha \cdot 10^6$		Термостойкость (остаточная прочность после одной теплосмены), %	
	Температура обжига, °С													
	1600	1750	1600	1750	1600	1750	1600	1750	1600	1750	1750	1600	1750	
Чб	3,41	3,48	15	46	1330	1110	2,94	3,05	452	364	13,3	19	35	
Ч2А	-	3,33	-	70	-	985	-	2,67	-	369	13,1	-	47	
Ч4А	3,37	3,31	40	80	965	890	2,73	2,61	353	341	13,1	54	61	
Ч8А	-	3,42	-	70	-	750	-	2,54	-	295	12,3	-	83	
Ч2Т	3,49	3,45	45	115	935	875	3,10	2,97	301	294	13,1	40	44	
Ч4Т	-	3,41	-	105	-	850	-	2,87	-	296	12,7	-	58	
Ч2F	3,38	3,35	40	95	1005	870	2,84	2,78	354	313	14,2	33	44	
Пб	3,12*	3,31	-	42	820	1015	2,30	2,66	357	382	13,5	24	39	
П2А	-	3,35	-	75	-	825	-	2,58	-	320	-	-	52	
П4А	3,31	3,39	45	90	915	815	2,65	2,50	345	326	-	48	60	
П8А	-	3,42	-	95	-	680	-	2,70	-	252	-	-	84	
П2Т	3,42	3,37	55	105	930	900	2,91	2,89	320	312	-	39	44	
П4Т	-	3,38	-	115	-	845	-	2,91	-	290	13,0	-	48	
П2F	3,31	3,32	-	90	900	770	2,69	2,70	335	285	-	35	40	

\*Масса не спеклась (кажущаяся пористость 2,5 %); кажущаяся пористость остальных масс не превышала 0,5 %.

Определение показало, что модуль упругости спекшихся образцов без добавок и с добавками 8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 % TiO<sub>2</sub> с повышением температуры до 800° медленно и линейно падает (рис. 4). Модуль упругости для этих масс при 800° меньше, чем при 20°, примерно на 12 %.



Использование в качестве исходного материала ч-1300-60, П-60, а также их смеси (1:1) не оказывает заметного влияния на термическую стойкость спекшихся масс как в массах без добавок, так и с добавками.

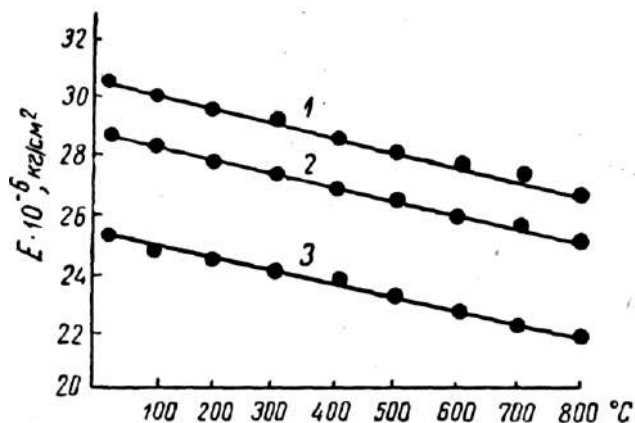


Рис. 4. Зависимость модуля упругости образцов из чистой окиси магния от температуры:

1 – без добавок; 2 – с добавкой 4 %  $\text{TiO}_2$ ; 3 – с добавкой 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Термическая стойкость спекшихся образцов из всех видов  $\text{MgO}$  без добавок низкая. При добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и с увеличением ее количества термическая стойкость значительно и последовательно повышается; при добавках  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  повышается меньше, чем при добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При подъеме температуры обжига с 1600 до 1750° термическая стойкость образцов без добавок и с добавками несколько повышается.

Главной причиной повышения термической стойкости спекшихся образцов  $\text{MgO}$  при добавке  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и при повышении температуры обжига, по-видимому, является увеличение размеров кристаллов периклаза. При добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышение термической стойкости обусловлено не только увеличением размеров кристаллов, но и другими особенностями микроструктуры, такими, как трещины спайности, межкристаллический слой с микротрещинами, создающими хорошие условия для поглощения напряжений, возникающих при резких переменах температуры.

Попытки связать термическую стойкость с физическими свойствами, входящими в расчетные формулы для ее определения, не привели к успеху. Важнейшим фактором, определяющим изменения расчетной термической стойкости для масс однотипного химико-минералогического состава, является максимальная упругая деформация, т. е. отношение предела прочности при изгибе к модулю упругости ( $\sigma/E$ ).

Однако в исследуемых системах повышение термической стойкости наблюдается даже при снижении  $\sigma/E$  (см. табл. 3), т. е. несмотря на то, что предел прочности при изгибе снижается более резко, чем модуль упругости.

Подобное явление также наблюдалось при изучении свойств спекшихся образцов из  $Al_2O_3$  с различными добавками [14]. Оно заслуживает специального изучения и, по-видимому, представляет определенную закономерность, присущую спекшимся материалам из чистых окислов.

### **Выводы**

Добавки  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  способствуют снижению температуры спекания масс из предварительно обожженной  $MgO$  и в особенности трудноспекающихся масс из плавленной  $MgO$ . Наиболее эффективное влияние оказывает добавка  $TiO_2$ . Добавка  $ZrO_2$  несколько улучшает спекание плавленной и затрудняет спекание предварительно обожженной  $MgO$ .

Наблюдается соответствие между спекающим действием отдельных добавок и вызываемым ими увеличением размеров кристаллов периклаза в обожженном материале.

Высокие температуры размягчения характерны для спекшейся периклазовой керамики, в том числе и для масс с добавками.

Изменения коэффициента термического расширения спекшихся масс под влиянием добавок не существенны и не могут оказывать значительного влияния на их термическую стойкость.

Добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижают прочность спекшихся масс  $\text{MgO}$ . При увеличении температуры обжига с  $1600$  до  $1750^\circ$  прочность спекшихся масс из чистой  $\text{MgO}$  как без добавок, так и с добавками падает.

Главным фактором, влияющим на прочность спекшихся образцов, является размер кристаллов. При добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определенное влияние может оказать межкристаллический слой шпинели с микротрещинами.

Добавки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и в особенности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствуют заметному снижению модуля упругости спекшихся масс. В некоторых случаях эта закономерность нарушается под влиянием даже незначительных изменений плотности масс. Наиболее эффективное и устойчивое влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на снижение модуля упругости связано, по-видимому, с особенностями микроструктуры.

Использование в качестве исходного материала чистой  $\text{MgO}$ , предварительно обожженной при  $1300^\circ$ , плавленной  $\text{MgO}$ , или их смеси не оказывает заметного влияния на термическую стойкость спекшихся масс.

Наиболее эффективно влияют на термическую стойкость добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что связано, по-видимому, не только с укрупнением кристаллов периклаза, но и с созданием специфической микроструктуры, обеспечивающей большую внутреннюю подвижность и локализацию напряжений, возникающих при термическом ударе. Эти особенности микроструктуры – значительное количество трещин спайности в кристаллах периклаза и заметные межкристаллические прослойки с микротрещинами. Они отличают спекшийся материал с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от материала с некоторыми другими добавками ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), также

улучшающими спекание и рекристаллизацию и повышающими (но в меньшей степени, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) термическую стойкость периклазовой керамики.

Представляет практический интерес изготовление периклазовой спекшейся керамики повышенной термической стойкости с добавками 4 – 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые одновременно способствуют некоторому снижению температуры спекания и не снижают огнеупорных свойств материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Бережной. Труды 3-го Всесоюзного совещания по огнеупорным материалам. Изд. АН СССР, 1947.
2. J. S. Krick, W. F. Ford, J. White. Trans. Brit. Cer. Soc., 1959, v. 58, № 1.
3. G. W. Nelson, J. B. Cveter. Journ. Amer. Cer. Soc., 1958, v. 40, № 6.
4. L. M. Alles. Journ. Amer. Cer. Soc., 1957, v. 40, № 6.
5. J. T. Jones, K. Maitra, B. Cutler. Journ. Amer. Cer. Soc., 1958, v. 41, [9].
6. В. А. Брон. Труды Восточного института огнеупоров, вып. I. Металлургиздат, 1960.
7. О. М. Маргулис, К. Г. Романченко и А.В. Стовбур. Огнеупоры, 1960, № 3.
8. G. K. Lagden, M. C. McQuarrie. Journ. Amer. Cer. Soc., 1959, v. 42, № 2.
9. Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, Цзян Дун-хуа. Огнеупоры, 1961, № 2.
10. И. Я. Гузман. Кандидатская диссертация. Изд. МХТИ им. Менделеева, М., 1960.
11. А. С. Бережной, В. М. Цынкина. Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности. Металлургиздат, 1940.

12. В. М. Цынкина, А. С. Бережной. Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности. Металлургиздат, 1941.

13. Ся Фэ, Тан Хоа-жан, Хуэ Юй-тао, Мао Дун-сын, Сюй Лян-инь. Acta Metallurgica sinica, 1957, v. 2, №3.

14. Д. Н. Полубояринов, Н. Н. Силина. Труды МХТИ им Менделеева, вып. XXIV, 1957.

15. J. B. Wachtman, D. G. Lam. Journ. Amer Cer. Soc., 1959, № 4.

И. П. ГАЛКИНА, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $MgO - MgAl_2O_4$

В предыдущей статье авторов [1] были опубликованы методика и результаты изучения спекаемости, фазового состава и микроструктуры высокоогнеупорной керамики в системе  $MgO - MgAl_2O_4$ . В табл. 1 и 2 приводятся принятая индексация масс и сводные результаты предыдущего исследования

Настоящая статья посвящена исследованию основных физико-технических свойств тех же композиций, определяющих возможности их использования при высоких температурах.

Таблица 1

Исследуемые массы

Показатели	Индексы масс*								
	72	63	55	39	24	14	7	4	М
Отношение $MgO : Al_2O_3$	1:1	3:2	2,1:1**	4:1	8,1	16:1	32:1	64:1	1:0
Содержание $Al_2O_3$ , %	71,7	62,8	55,0	38,8	24,1	13,7	7,3	3,8	0
Расчетное содержание шинели, %	100	87,5	76,7	55,5	33,6	19,1	10,2	5,3	0

\* Цифра индекса соответствует содержанию  $Al_2O_3$  в массе. Для обозначения масс на основе предварительно синтезированной шинели к соответствующей цифре индекса добавляется буква ш.

\*\* Эвтектический состав.

Таблица 2

## Показатели исследуемых масс\*

Индекс массы	Температура обжига образцов, °С						
	1600			1710			1650
	Относительная плотность, %	преобладающий размер зерен, мк		Относительная плотность, %	преобладающий размер зерен, мк		Относительная плотность, %
		MgO	MgOAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
М	96,5	5-25	-	97,2	30-50	-	96,5
4	98,0	30-60	≤10	93,5	60-120	≤10	96,5
4ш	96,5	30-60	≤10	94,5	60-120	≤10	95,5
7	98,5	20-45	2-5	95,0	50-80	2-5	96,0
7ш	97,5	20-45	2-5	93,5	50-80	2-5	96,0
14	99,0	15-30	3-5	93,0	30-50	4-8	95,5
14ш	98,0	15-30	3-5	93,0	30-50	4-8	94,0
24	98,5	10-15	2-5	92,5	10-20	5-10	95,0
24ш	98,0	10-15	2-5	92,0	10-20	5-10	93,0
39	98,5	5-7	5-8	90,5	10-15	15-25	93,0
39ш	97,5	5-7	5-8	91,5	10-15	15-25	95,0
55	98,2	4-5	10-20	97,0	10-12	20-30	97,0
55ш	97,5	4-5	10-20	95,5	10-12	20-30	96,5
63	97,9	≤5	10-25	98,0	≤5	25	97,5
63ш	97,4	≤5	10-25	97,5	≤5	25	96,5
72	-	-	-	95,0	-	10-15	91,5
72ш	-	-	-	95,5	-	10-15	94,0

\* Описание микроструктуры см. Огнеупоры, 1964, №12.

Образцы для испытаний прессовали под давлением  $1000 \text{ кГ/см}^2$  ( $98 \text{ Мн/м}^2$ ) из порошков, пластифицированных 4 % воска, который для лучшего распределения в массе вводили в виде раствора в СС1<sub>4</sub>.

Исследования проводили в основном на образцах, обожженных при оптимальных температурах спекания:  $1710^\circ \text{С}$  для периклаза и шпинели и  $1600^\circ \text{С}$  для масс промежуточного состава.

**Предел прочности при изгибе.** Предел прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ) чистой окиси магния, по литературным данным, колеблется от 500 до 3200  $\text{кг/см}^2$  (49 – 313  $\text{Мн/м}^2$ ) [2 – 5]. Он зависит от температуры обжига, размера зерен, пористости, тщательности обработки поверхностей образца перед испытанием и пр. Указывается на благоприятное влияние длительного отжига керамики на прочность, причем прочность после отжига сравнительно мало зависит от размера зерен [4].

Характеристика механических свойств шпинели приводится только по пределу прочности при сжатии и растяжении [6, 7]. По этим свойствам шпинель значительно превосходит периклаз.

Введение до 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в спекшуюся периклазовую керамику уменьшает ее прочность, что объясняется рекристаллизацией периклаза и наличием микротрещин [2].

Авторами статьи  $\sigma_{\text{изг}}$  определялся при 20, 800, 1000, 1200, 1450° С на балочках размерами 3,4 × 3,4 × 34 мм.

Испытания проводили при комнатной и при высоких температурах на установке, состоящей из печи с силитовыми нагревателями и нагрузочного устройства. Опоры были вмонтированы в под печи. Расстояние между опорами 17,4 мм. При низких температурах  $\sigma_{\text{изг}}$  определяли на 8 – 10 образцах, при высоких – на 5 – 6 образцах. Отклонения от средней величины составляли ± 10 %. Результаты испытаний приведены в табл. 3 и на рис. 1.



Таблица 3

Предел прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ) исследуемых образцов,  $\text{кГ/см}^2$ \*

Индекс массы	Температура обжига, °С								
	1600					1650	1710		
	Температура испытания, °С								
	20	800	1000	1200	1450	20	20	1000	1450
М	1400	1305	1200	850	500	1160	1050	970	400
4	1300	1750	1930	1320	400	800	-	-	-
7	1680	2200	2300	1610	480	1025	-	-	-
14	1750	2240	2400	1490	600	1370	-	-	-
24	1860	2200	2290	1270	630	1950	-	-	-
39	1950	1480	1680	1250	700	2090	-	-	-
55	2050	1350	1650	1230	770	2010	-	-	-
63	1570	-	1420	1050	950	1870	-	-	-
72	-	-	-	-	-	1205	1360	1020	350
4ш	1270	1770	1970	1270	400	1010	-	-	-
7ш	1450	2220	2390	1530	500	930	-	-	-
14ш	1800	2250	2500	1430	620	1120	-	-	-
24ш	1890	1800	2030	1220	639	1470	-	-	-
39ш	2220	1770	2020	800	660	1980	-	-	-
55ш	2380	-	2000	750	730	2020	-	-	-
63ш	2300	-	1950	720	690	1980	-	-	-
72ш	-	-	-	-	-	1330	1500	1150	480

\*  $1 \text{ кГ/см}^2 = 98066,5 \text{ н/м}^2$ .

При нормальной температуре прочность образцов из масс промежуточного состава (кроме массы 4), обожженных на  $1600^\circ \text{C}$ , больше, чем из чистого периклаза и чистой шпинели. С увеличением количества шпинели  $\sigma_{\text{изг}}$  постепенно повышается, достигая максимума для образцов из масс, близких к шпинели. Это объясняется, по-видимому, постепенным переходом от крупнокристаллической неравномерной структуры масс 4, 7 и 14 к равномерно мелкозернистой структуре последующих масс.

Прочность образцов из масс до 24 практически не зависит от условий синтеза шпинели. Начиная с масс 39 и 39ш образцы на основе предварительно синтезированной шпинели, несмотря на одинаковую с

предыдущими микроструктуру и плотность, значительно прочнее. Разница особенно резко проявляется на образцах из масс 63 и 63ш [1570 и 2300  $\text{кг/см}^2$  (154 и 225  $\text{Мн/м}^2$ )]. Причина этого явления заключается в ходе объемных изменений при обжиге масс. При синтезе шпинели непосредственно в обжигаемых изделиях значительное расширение при шпинелеобразовании с последующей интенсивной усадкой может вызвать образование внутренних напряжений, отрицательно влияющих на прочность.

С повышением температуры обжига все образцы с предварительным синтезом шпинели, а также с небольшим содержанием шпинели без предварительного синтеза в большей или меньшей мере теряют прочность, что связано с рекристаллизацией. В отличие от этого  $\sigma_{\text{изг}}$  образцов из масс 24 – 63, характеризующихся резкими объемными изменениями в обжиге, повышается, несмотря на происходившую рекристаллизацию. Более высокая температура обжига возможно способствовала снятию внутренних напряжений, что и явилось причиной повышения прочности. Интересно отметить, что после обжига при 1650° С не обнаруживается существенной разницы в прочности образцов в зависимости от условий синтеза шпинели.

При 1000° С образцы из масс 4 – 24 (независимо от условий синтеза шпинели) показали увеличение прочности в полтора раза. Причина этого точно не установлена, однако не исключена возможность, что она заключается в том, что известная пластичность, свойственная периклазу [8], увеличивается при растворении в нем небольших количеств шпинели. Известным подтверждением этого предположения может служить снижение модуля упругости периклазовой керамики с добавками глинозема [2, 9]. Прочность остальных образцов при 1000° С снижается.

Дальнейшее повышение температуры ведет к значительному падению прочности, что связано с обычным ослаблением внутри- и межкристаллических связей.

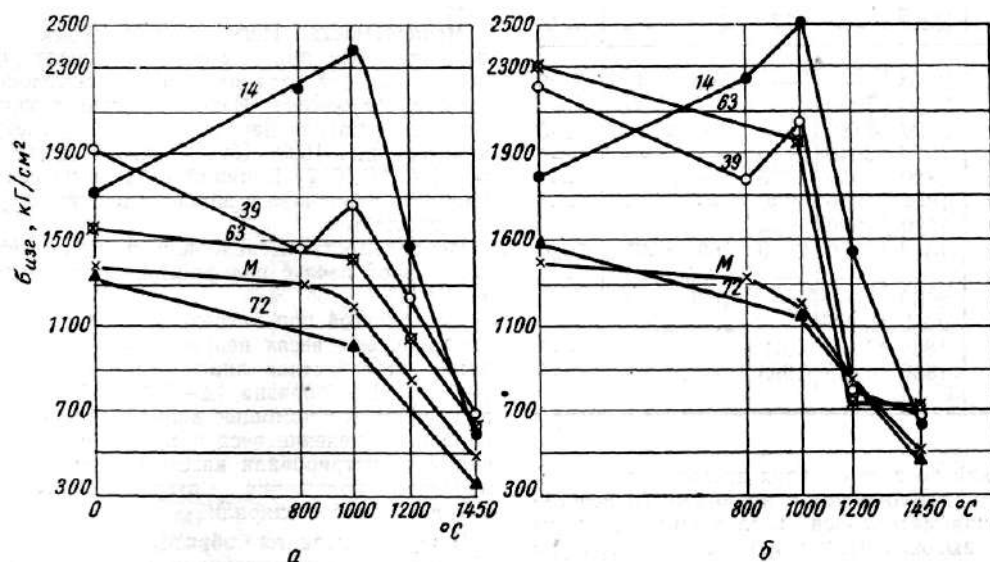


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ) при разных температурах испытания:

*a* – массы без предварительного синтеза шпинели; *б* – массы с предварительным синтезом шпинели (цифры на кривых – индексы масс)

Однако даже при  $1450^{\circ}\text{C}$   $\sigma_{\text{изг}}$  исследуемых масс равен  $500 - 750 \text{ кг/см}^2$  ( $49 - 73 \text{ Мн/м}^2$ ), причем  $\sigma_{\text{изг}}$  образцов из масс, близких к шпинели, и в этом случае больше других.

**Деформация под нагрузкой при высоких температурах.** Имеются многочисленные публикации о деформации под нагрузкой магнезитовых, шпинельных и магнезитовых на шпинельной связке огнеупорных материалов [10 – 16]. Температура начала размягчения этих материалов под нагрузкой в зависимости от чистоты исходного сырья и плотности составляет  $1400 - 1800^{\circ}\text{C}$ .

Однако эти показатели не дают представления о температурах деформации под нагрузкой чистых спекшихся материалов. Температура начала размягчения под нагрузкой плотных образцов из чистой окиси

магния и шпинели равна соответственно 2000 и 1900° С [16]. Позже называлась температура деформации шпинели 2000° С. Сообщается, что температура начала деформации под нагрузкой чистой спекшейся окиси магния и окиси магния с добавками глинозема до 8 % превышает 1850° С [2, 12]

Для определения температуры размягчения выше 1800 – 1850 °С (т. е. за пределами обычных стандартных испытаний, выполняемых в криптоловой печи) использовали высокотемпературную печь [3] с вольфрамовым нагревателем, в которой можно вести испытания до 2500° С

Испытания проводили на цилиндрах диам. 14 и высотой 16 мм. Выше 1300 °С температуру поднимали со скоростью 8 – 10 град/мин. Во избежание возможного влияния процесса улетучивания материала на результаты, испытания вели в среде гелия.

Испытания проводили на образцах, обожженных при 1600 °С с предварительно синтезированной шпинелью. Для сравнения провели испытания на некоторых образцах аналогичного состава без предварительного синтеза шпинели и на образцах, обожженных при 1710° С. Результаты приведены в табл. 4.

Температура начала деформации под нагрузкой во всех случаях превышает 1800 °С, что свидетельствует о возможности использования материалов исследуемой системы при высоких температурах. Температура начала размягчения чистого периклаза 2300 °С, чистой шпинели 1960° С. Добавка к MgO до 24 % глинозема приводит к значительному снижению температуры деформации под нагрузкой.

Таблица 4

Температуры деформации образцов под нагрузкой  $2 \text{ кГ/см}^2$ , °С

Индекс массы	Температура обжига образцов, °С					
	1600			1710		
	начало размягчения	4 % сжатия	10 % сжатия	начало размягчения	4 % сжатия	10 % сжатия
М	2280	-	-	2300	2410	2500
4ш	2050	2200	-	-	-	-
7ш	2020	2180	2290	2000	2180	2290
14ш	1950	2040	2140	-	-	-
24ш	1820	1910	1975	-	-	-
39ш	1800	1850	1930	-	-	-
55ш	1820	1880	1950	-	-	-
63ш	1840	1920	2000	1890	1950	2020
72ш	-	-	-	1960	2040	-
4	2060	-	-	2030	-	-
7	2030	-	-	2000	-	-
24	1820	1910	1970	-	-	-
63	1850	1925	1995	-	-	-

Температуры начала деформации образцов из масс от 24 до 63 почти одинаковые. Эта стабильность температур размягчения наблюдается несмотря на то, что температуры ликвидуса соответствующих составов в двойной системе изменяются в широких пределах – от 2550 до 2030° С. Возможно, однако, что с учетом примесей (до 1 %) эти массы сравнительно мало различаются по фактической температуре образования жидкой фазы и ее количеству. Другая возможность заключается в том, что в этих массах с аналогичной микроструктурой наблюдается одинаковое повышение содержания структурно ослабленных (разупорядоченных) участков, расположенных

на границах двух кристаллических фаз. Как известно [21], деформация (ползучесть) поликристаллических систем протекает в первую очередь за счет вязкого течения по границам зерен. В результате на всем участке практически не наблюдается той разницы в температурах деформации, которую можно было ожидать исходя из рассмотрения диаграммы равновесия системы  $MgO - Al_2O_3$ .

Дальнейшее увеличение содержания шпинели в массах приводит к некоторому повышению температуры деформации под нагрузкой. Следует отметить небольшой интервал между температурами размягчения и полного расплавления массы шпинельного состава и близких к ней.

Повышение температуры обжига с  $1600$  до  $1730^\circ C$  несколько снижает температуры

деформации образцов, близких к периклазу, и повышает этот показатель при испытании образцов из масс, близких к шпинели. Однако разница эта незначительна. По-видимому, изменение температуры обжига в интервале спекшегося состояния мало влияет на температуру начала размягчения, соответствующую вязкому состоянию материала.

Условия синтеза шпинели практически не влияют на температуру деформации под нагрузкой.

**Испаряемость.** Использование периклазовой керамики при высоких температурах ограничивается значительной испаряемостью окиси магния. Известно, что в вакууме окись магния начинает заметно улетучиваться при  $1600 - 1800^\circ C$ , на воздухе – при  $1900^\circ C$  [6, 7]. Влияние добавок на испаряемость периклаза и шпинели в литературе не освещается.

Испаряемость исследовали в высокотемпературной печи с вольфрамовым нагревателем [3].

Потери веса при нагревании определяли на кварцевых весах непрерывного взвешивания на таблетках диам. 12 – 13 высотой 2 – 3 мм. Вес образца 1,2 – 1,6 г. Таблетки подвешивали с помощью вольфрамовой проволоки. Изменение веса в процессе нагревания регистрировали катетометром по изменению положения отградуированного витка кварцевой спирали.

Перед испытанием образцы шлифовали. Процесс испарения изучали в вакууме порядка  $10^{-4}$  мм рт. ст. ( $10^{-2}$  н/м<sup>2</sup>) при 1800 и 2000° С и в среде гелия при избыточном давлении 0,2 атм (20 кн/м<sup>2</sup>). Средняя скорость испарения (г/см<sup>2</sup>·мин) при заданной температуре показана на рис. 2. Продолжительность испытания 1 ч.

Скорости испарения показаны для масс на основе предварительно синтезированной шпинели. Установлено, что условия синтеза шпинели не оказывают существенного влияния на испаряемость.

Шпинель испаряется менее интенсивно, чем периклаз (примерно на порядок). Испаряемость остальных масс занимает промежуточное положение, закономерности ее изменения зависят от условий испытания.

При 1800° С в вакууме скорость испарения уменьшается при введении шпинели до 20 % (массы с 4-й по 14-ю). Скорость испарения массы 24 больше, чем массы 14.

Пористость масс после испытания увеличилась, в особенности средних составов. Это показывает, что испарение происходит не только с поверхности, но в какой-то мере и внутри образца. Можно предполагать, что постепенное распространение процесса испарения в глубь образца происходит в первую очередь в местах с относительно повышенной дефектностью решетки, т.е. по контактам зерен. Кроме того, при соизмеримом содержании двух кристаллических фаз с резко различной испаряемостью преимущественное улетучивание периклаза

создает поры в наружных слоях и тем самым способствует испарению из внутренней массы образца. По всей вероятности, переход от крупнокристаллической структуры образцов 4 – 14 к мелкозернистой в массе 24 вызвал увеличение общего количества структурно ослабленных участков, что повлекло за собой повышение скорости испарения.

Последовательное и закономерное уменьшение скорости испарения всех последующих масс (мелкозернистых) соответствует увеличению количества слабоиспаряющегося компонента – шпинели.

На образцах масс средних составов после испытания видна пористая отслаивающаяся пленка, которая, согласно Рентгеноструктурному анализу, состоит из шпинели. Плотность образца под пленкой не изменилась. Таким образом, толщина образовавшейся пленки соответствует глубине зоны испарения.

При повышении температуры испытания до  $2000^{\circ}\text{C}$  скорость испарения масс резко увеличивается. В этом случае структурные особенности масс не оказывают влияния на ход процесса. Зависимость скорости испарения от состава близка к линейной.

Испарение в среде гелия при  $2000^{\circ}\text{C}$  протекает менее интенсивно, чем в вакууме при той же температуре, и приближается к скорости испарения в вакууме при  $1800^{\circ}\text{C}$ .

Резкое повышение испаряемости в вакууме порядка  $10^{-4}$  мм рт. ст. ( $10^{-2}$  н/м<sup>2</sup>) по сравнению с испаряемостью в среде гелия соответствует тому факту, что равновесная упругость паров MgO составляет около 1 мм рт. ст. ( $\sim 100$  н/м<sup>2</sup>) при  $1800^{\circ}\text{C}$  и около 10 мм рт. ст. ( $\sim 1000$  н/м<sup>2</sup>) при  $2000^{\circ}\text{C}$  [6].



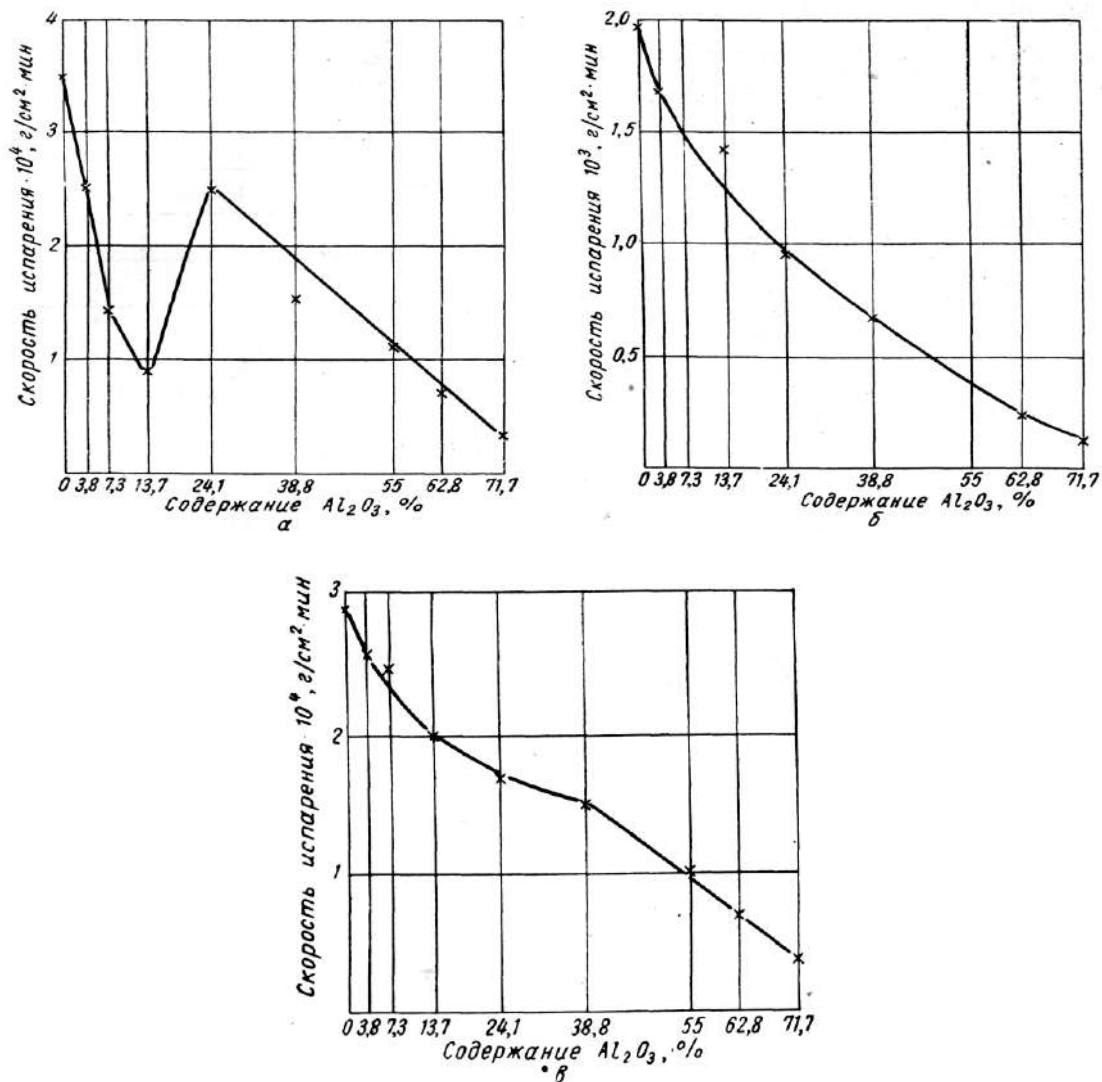


Рис. 2. Скорости испарения исследуемых масс:

*а* – вакуум, 1800° С; *б* – вакуум, 2000° С; *в* – гелий, 2000° С

Незначительное изменение плотности образцов после испытания указывает на преимущественно поверхностный характер испарения. По-видимому, структурный фактор в этом случае не проявляется или проявляется очень слабо.

Необходимо отметить, что образец из массы 63 независимо от условий проведения испытаний испарялся меньше, чем остальные. По скорости испарениям эта керамика близка к шпинели.

**Коэффициент термического расширения.** Приводимые в литературе коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) неодинаковы, что, по-видимому, объясняется отсутствием единого метода определения, а также наличием примесей, которые могут существенно изменять  $\alpha$ . В интервале 20 – 800° С  $\alpha$  чистого периклаза колеблется от  $13 \cdot 10^{-6}$  до  $14 \cdot 10^{-6}$  [2, 3, 6, 7, 17].

В том же температурном интервале коэффициент термического расширения шпинели  $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6} - 11,0 \cdot 10^{-6}$  [7, 15, 17, 18]. Указывается, что с введением глинозема  $\alpha$  снижается. При введении 8 %  $Al_2O_3$   $\alpha$  снижается с  $13,3 \cdot 10^{-6}$  до  $12,7 \cdot 10^{-6}$ .

Коэффициент термического расширения определялся авторами в интервале 20 – 800° С на кварцевом dilatометре. Размеры образцов  $3,5 \times 3,5 \times 35$  мм. На рис. 3 показаны значения  $\alpha$  в зависимости от состава масс в интервале 100 – 800° С.

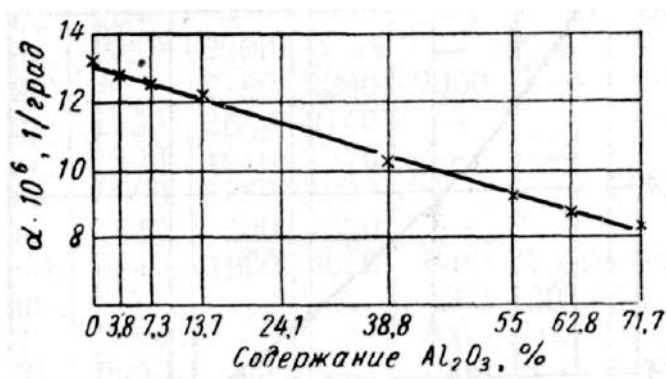


Рис. 3. Зависимость коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ) от состава масс

Значения  $\alpha$  показаны только для образцов на основе предварительно синтезированной шпинели, так как условия синтеза шпинели не влияют на термическое расширение одинаковых по составу масс.

**Термическая стойкость.** Термическая стойкость изделий из чистой окиси магния низкая; она обусловлена в первую очередь

высоким  $\alpha$  [2, 16]. Добавка до 8 % глинозема в магниальную керамику существенно повышает ее термическую стойкость [2, 9, 11, 12, 19], что объясняли наличием микротрещин между зернами периклаза и шпинельной связкой, которые появляются из-за существенной разницы в коэффициентах термического расширения обоих материалов, а также трещинами спайности в зернах периклаза. О влиянии больших добавок  $Al_2O_3$  в литературе нет указаний, о термической стойкости шпинельных изделий имеются противоречивые сведения [6], однако большей частью указывается на умеренную термическую стойкость.

Термическую стойкость материалов исследуемой системы оценивали по остаточной прочности ( $\sigma_{изг}$ ) после теплосмены  $350^\circ C$  – вода, выраженной в процентах от первоначальной прочности образца. Образцами служили такие же балочки, как и для определения  $\alpha$ . Испытания проводили на шести параллельных образцах. Результаты показаны на рис. 4.

Закономерности в изменении термической стойкости образцов в зависимости от состава при обоих способах синтеза шпинели почти одинаковые, поэтому приводится одна кривая.

Чистый периклаз и чистая шпинель обладают практически одинаковой термической стойкостью. Добавка до 14 %  $Al_2O_3$  резко повышает термическую стойкость периклазовой керамики. Подобный эффект вызван, по-видимому, помимо значительного увеличения размера зерен, одновременной кристаллизацией второй кристаллической фазы – шпинели с существенно отличными свойствами ( $\alpha$  и др.), что оказывает благоприятное влияние на термостойкость некоторых видов окисной керамики [20].

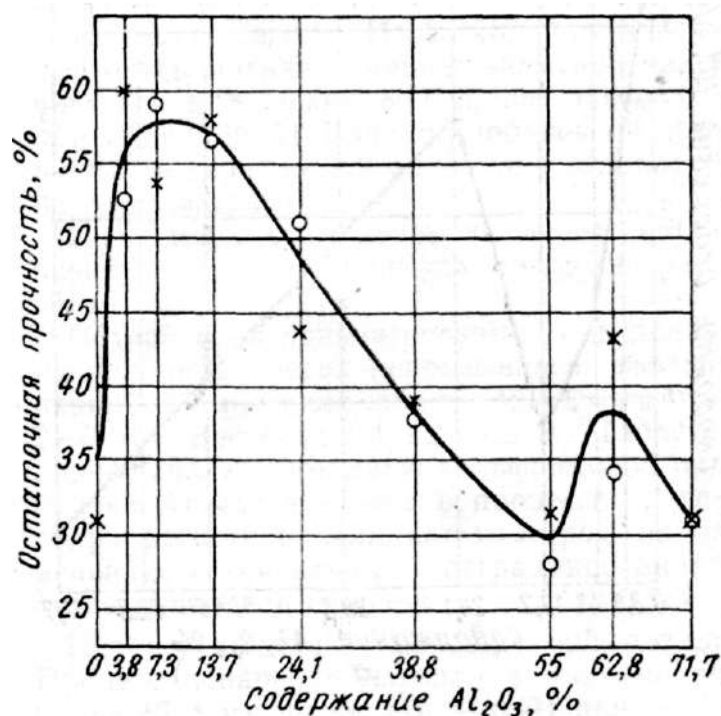


Рис. 4. Зависимость остаточной прочности при изгибе от состава масс, после теплосмены  $350^{\circ}C$  – вода:

○ – массы с предварительным синтезом шпинели; × – массы без предварительного синтеза шпинели

Однако с дальнейшим увеличением количества шпинели в массах, сопровождающимся образованием более мелкозернистой и монолитной структуры, остаточная прочность постепенно уменьшается, приближаясь при 50 %  $Al_2O_3$  к остаточной прочности чистого периклаза. Только для массы 63 при обоих способах синтеза шпинели отмечается тенденция к некоторому повышению термической стойкости по сравнению с составом 55 и с чистой шпинелью. Объяснить такой характер изменения термической стойкости образцов в интервале от массы 24 до шпинели не представляется возможным.

## Выводы

Выявлены области составов в системе  $MgO - MgAl_2O_4$ , представляющие наибольший интерес для практического использования.

Составы с содержанием до 15 %  $Al_2O_3$  позволяют существенно улучшить термическую стойкость периклазовой керамики при одновременном снижении температуры спекания.

Шпинель и близкие к ней составы отличаются от периклаза меньшей испаряемостью. Это дает возможность использовать соответствующие керамические материалы при температурах более высоких, чем с преобладающим содержанием периклаза, несмотря на то, что по температуре деформации шпинель значительно уступает периклазу. Предельные температуры службы периклазовой керамики (особенно в вакууме) лимитируются не термомеханическими и огнеупорными свойствами, а высокой испаряемостью окиси магния.

Следует отметить пониженную температуру спекания и высокие прочностные свойства масс, близких по составу к шпинели.

Массы промежуточных составов с содержанием от 20 до 50 %  $Al_2O_3$ , по-видимому, не представляют практического интереса в качестве высокоогнеупорной керамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Галкина И. П. и Попильский Р. Я. Огнеупоры, 1964, № 12.
2. Полубояринов Д. Н. и др. Огнеупоры, 1962, №4.
3. Лукин Е. С. и Полубояринов Д. Н. Огнеупоры, 1963, № 7.
4. Spriggs R. M. a. Vasilos T. Journ. Amer. Cer. Soc., 1963, 46, № 5.
5. Ceram. Ind., 1961, 77, № 2. 31
6. Техника высоких температур. Под общей редакцией И. Э. Кэмпбелла, 1959.

7. Черепанов А. М. и Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Изд. «Металлургия», 1964.
8. Parker E. R. *Ceram. Ind.*, 1960, 75, № 6.
9. Иванов Е. В. и Ройзен А. И. Бюлл. научно-технической информации УНИИО, 1959, № 6.
10. Будников П. П. и др. Технология керамики и огнеупоров, 1962.
11. Иванов Е. В. и др. Огнеупоры, 1960, № 6.
12. Маргулис О. М. и др. Огнеупоры, 1960, № 3.
13. Eusner G. R. a. Hubble D. H. *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1960, 43, № 6.
14. Бережной А. С. Труды совещания по огнеупорным материалам. Изд. АН СССР, 1940.
15. Бережной А. С. и Слонимская Е. З. Труды Харьковского института огнеупоров, 1939, вып. 45.
16. Ryshkewitch E. *Oxydkeramik der Einstoffsysteme*. Springer-Verlag, 1948.
- 16а. Кингери У. Д. Введение в керамику. Госстройиздат, 1964.
17. Nielsen T. H. a. Leipold M. H. *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1963, 46, № 8.
18. Палацкий А. Техническая керамика. Госэнергоиздат, 1959.
19. Бережной А. С. и Цынкина В. М. Сб. материалов по вопросам огнеупорной промышленности, 1940, № 2.
20. Маргулис О. М. Труды УНИИО, 1960, вып. 4.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, И. Е. НИШАНОВА

## **К ВОПРОСУ О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

Вопросы получения керамики из кварцевого стекла в последнее время привлекают внимание исследователей. Это связано со стремлением сочетать преимущества керамических методов оформления (особенно для крупногабаритных и сложных изделий) с преимуществами кварцевого стекла как материала (термостойкость, высокие и стабильные при повышении температуры диэлектрические свойства, химическая стойкость и др.). По-видимому, переход от вполне монолитной структуры к зернистой структуре должен способствовать дополнительному повышению термостойкости и уменьшению теплопроводности.

В предыдущей статье [1] сообщалось о возможности получения изделий из кварцевого стекла керамическими методами и о некоторых термомеханических свойствах керамики из кварцевого стекла.

Задачей настоящей статьи являлось рассмотрение зависимости между процессами спекания, кристаллизации и прочностью керамики из кварцевого стекла, полученной из различных по исходному составу и по способу подготовки материалов. В качестве исходного материала использовались непрозрачное кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$  не менее 99,4 %) и прозрачное кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$  не менее 99,9 %).

Для выяснения влияния способа подготовки исходного материала на спекание кварцевое стекло измельчалось сухим и мокрым помолом. Сухой помол производился в вибромельнице в течение 180 мин. при соотношении материал : шары = 1:18. Намол железа при этом составлял ~ 0,15 %. Для выяснения влияния намола железа на спекание и

кристаллизацию производилась отмывка измельченного материала соляной кислотой.

Мокрый помол осуществлялся в стальной мельнице стальными шарами при соотношении материал : шары : вода = 1:1:2,5 в течение 50 час. с последующей отмывкой от железа соляной кислотой.

Удельная поверхность материала, измельченного сухим способом, измеренная на приборе ПСХ-2, составляла  $10000 \text{ см}^2/\text{г}$ , по методу низкотемпературной адсорбции азота –  $40.000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность мокромолотого материала, определенная по методу адсорбции азота, составляла  $54000 \text{ см}^2/\text{г}$  [2].

Из измельченного материала прессовались образцы – балочки размером  $5 \times 5 \times 50 \text{ мм}$  при удельном давлении  $800 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Обжиг образцов проводился в силитовой печи в интервале температур  $1100 - 1300^\circ$ , выбранном с учетом данных о кристаллизации кварцевого стекла [3]. Выдержка при конечной температуре составляла 2 часа, о степени кристаллизации образцов судили по среднему коэффициенту термического расширения и по количеству кристобалита в образце в тех случаях, когда возможно было определить его дилатометрически по величине кристобалитового эффекта [4]. При незначительном содержании кристобалита наличие его устанавливалось методом инфракрасной спектроскопии [5].

Предел прочности на изгиб обожженных образцов определялся по стандартной методике. Данные по спеканию, кристаллизации и прочности образцов из всех масс приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что максимальная прочность керамики как на основе прозрачного кварцевого стекла, так и непрозрачного кварцевого стекла достигает примерно одной и той же величины  $300 - 350 \text{ кг}/\text{см}^2$  при температуре обжига, соответствующей самой начальной стадии кристаллизации кристобалита, хотя прозрачное кварцевое стекло



начинает кристаллизоваться при более низкой температуре, чем непрозрачное. Это, по-видимому, объясняется наличием небольших примесей  $Al_2O_3$  в непрозрачном кварцевом стекле, которая, как известно [6], замедляет кристаллизацию.

Удаление намолотого железа путем кислотной отмывки не оказывает значительного влияния на спекание и кристаллизацию (массы I и II, IV и V). Некоторое замедление кристаллизации неотмытых масс в начальном периоде подтверждают имеющиеся в литературе данные [6] о влиянии примеси окислов железа на кристаллизацию кварцевого стекла. У отмытого материала можно отметить небольшое увеличение прочности.

Образцы, полученные из мокромолотого материала, как в случае прозрачного, так и в случае непрозрачного кварцевого стекла, показали замедленные спекание и кристаллизацию (массы II и III, V и VI). Причина данной закономерности остается не вполне ясной. Учитывая роль поверхности частиц в процессах кристаллизации тонкомолотого порошка по сравнению с неизмельченным кварцевым стеклом [1], можно было ожидать увеличения склонности к кристаллизации более дисперсного мокромолотого материала. Однако, по-видимому, мокрый помол вызывает не только увеличение удельной поверхности, но и определенное изменение природы поверхностных слоев (в частности, частичную гидратацию), которое может затруднить кристаллизацию. Сложный характер зависимости процесса кристаллизации кристобалита от целого ряда химических и структурных факторов отмечается в [7, 8]. При этом важно отметить, что независимо от причин данной закономерности смещение температуры начала кристаллизации мокромолотого материала примерно соответствует смещению температур его заметного спекания и максимального упрочнения.

Таким образом, независимо от наблюдаемых различий в действии отдельных факторов на процессы кристаллизации и спекания, максимальная прочность для всех масс наблюдается при температурах обжига, соответствующих самым начальным стадиям процесса кристаллизации, т. е. появлению минимальных количеств кристобалита. При дальнейшей кристаллизации наблюдается значительное падение прочности.

Сказанное наглядно иллюстрируется графиком зависимости между значениями среднего коэффициента расширения  $\alpha$  в интервале 20 – 400 °С, отражающими степень кристаллизации, и показателями прочности (рис. 1). Из графика видно, что максимальная прочность наблюдается в области, соответствующей величине  $\alpha_{\text{ср}}$  от 0,7 до  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Эта закономерность охватывает результаты, полученные на обоих исходных материалах при различных методах их подготовки.

Примерно аналогичная зависимость между спеканием, кристаллизацией и прочностью наблюдается при постоянной температуре обжига с изменениями продолжительности выдержки. Этот эксперимент проводился на массе IV, при температуре 1280°. Полученные результаты представлены в табл. 2.

И в этом случае максимальная прочность наблюдается при  $\alpha_{\text{ср}}$ , равном  $1,24 \cdot 10^{-6}$ , выдержка 60 мин., при дальнейшем увеличении выдержки коэффициент термического расширения возрастает, а прочность падает. Учитывая большое значение начальных стадий кристаллизации коэффициент термического расширения возрастает, а прочность падает.

Учитывая большое значение начальных стадий кристаллизации, на массе 1 было дополнительно проведено изучение этого процесса методом инфракрасной спектроскопии.

Таблица 1

№ масс	Исходный материал	Подготовка исходного материала	Пористость, % при температурах					Коэффициент термического расширения, $\alpha_{cp} \cdot 10^{-6}$ в интервале 20 – 400 °С (в скобках % содержания кристобалита)					Предел прочности при изгибе, кг/см <sup>2</sup> при температурах				
			1100	1150	1200	1250	1300	1100	1150	1200	1250	1300	1100	1150	1200	1250	1300
I	Прозрачное кварцевое стекло	Вибропомол 180 мин.	31,5	16,3	13,8	11,9	9,1	0,54	1,42	4,04	33,54 (78)	37,54 (82)	65	310	210	195	105
II		Вибропомол 180 мин., отмытое	31,2	17,0	16,1	13,8	10,0	0,54	1,01	23,84	37,54 (83)	38,54 (85)	165	355	150	130	160
III		Мокромолотое, отмытое	45,9	36,1	33,5	15,6	10,2	0,54	0,64	1,39	20,94 (44)	37,94 (86)	30	170	305	145	170
IV	Непрозрачное кварцевое стекло	Вибропомол 180 мин.	37,5	34,5	32,4	22,0	19,8	0,54	0,54	0,54	0,72	8,94	-	55	65	330	130
V		Вибропомол 180 мин., отмытое	34,0	32,0	27,1	17,8	11,8	0,54	0,54	0,54	1,44	21,84	40	105	180	340	175
VI		Мокромолотое, отмытое	35,8	35,8	34,2	29,5	16,0	0,54	0,54	0,54	0,54	6,29	-	-	30	140	260

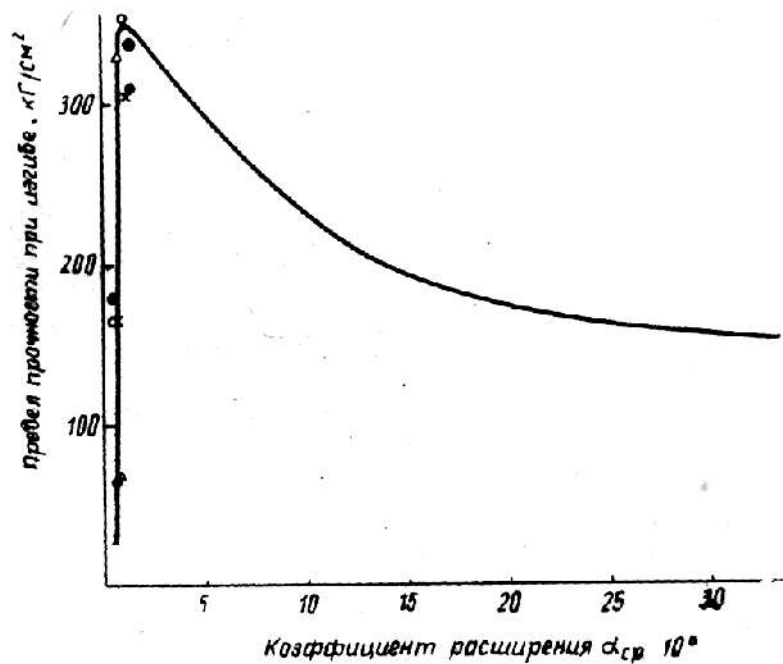


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе керамики из кварцевого стекла от среднего коэффициента термического расширения

По данным [4, 9] метод инфракрасной спектроскопии является весьма чувствительным для выявления небольших количеств кристобалита. Снятые спектры поглощения для керамических образцов, обожженных при различных температурах, приведены на рис. 2 – 4.

Таблица 2

Время, мин.	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Кoeffициент термического расширения в интервале 20 – 400° С, $\alpha_{ср} \cdot 10^{-6}$	Предел прочности при изгибе, кг/см <sup>2</sup>
15	1,57	29,0	0,60	117
30	1,63	26,5	0,94	180
60	1,75	22,0	1,24	260
120	1,76	21,5	1,94	200
180	1,78	20,0	4,14	185

Обжиг при 1100° еще не дает спеченного и прочного материала и на кривой инфракрасного поглощения нет пика, характерного для кристобалита (635 см<sup>-1</sup>). Слабо выраженный пик поглощения появляется

после обжига при 1150°. Этой температуре соответствует и максимальная прочность образцов. Обжиг при 1200° дает ярко выраженный характерный пик поглощения, но прочность образцов падает, что говорит о «пережоге» материала.

Таким образом, установлена зависимость между спеканием, упрочнением и кристаллизацией керамики из кварцевого стекла. До начала кристаллизации нет сколько-нибудь заметного спекания и упрочнения материала. Максимальная прочность керамики наблюдается при появлении минимального количества кристобалита (до 3 %).

Положительное влияние начальных стадий кристаллизации кристобалита отмечено также в работе [10], хотя и без подтверждения конкретными экспериментальными данными.

Продолжение процесса спекания за счет повышения температуры или времени выдержки сопровождается дальнейшей кристаллизацией кристобалита, причем прочность материала закономерно снижается, несмотря на увеличение его плотности.

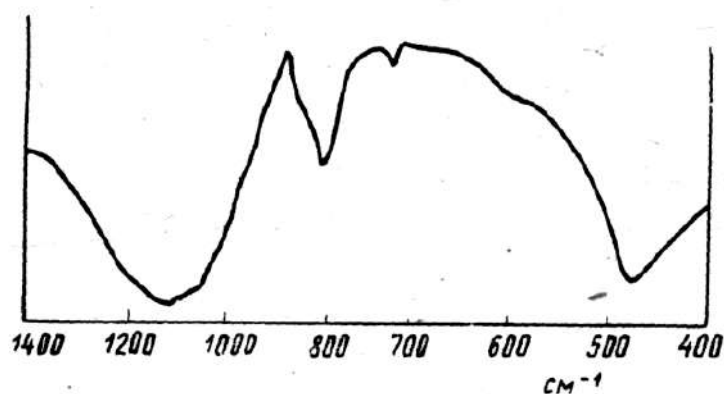


Рис. 2. Спектр инфракрасного поглощения керамики, обожженной при 1100°

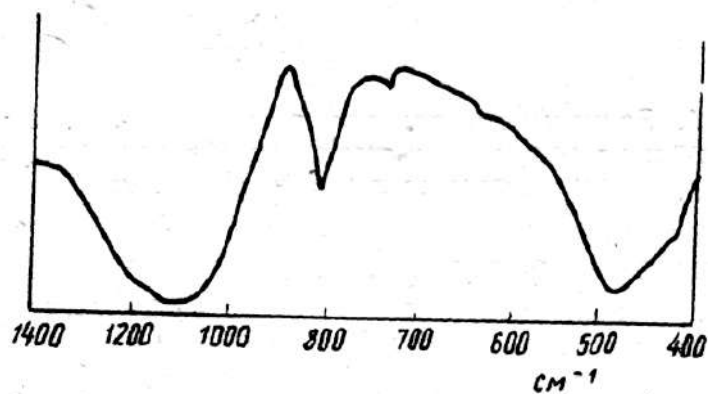


Рис. 3. Спектр инфракрасного поглощения керамики, обожженной при 1150°

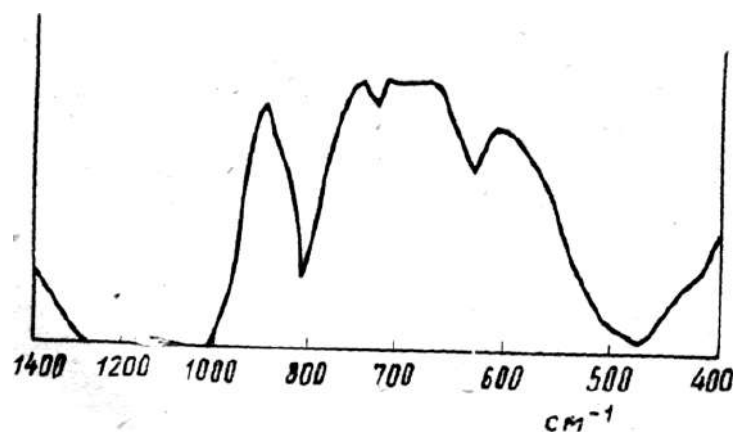


Рис. 4. Спектр инфракрасного поглощения керамики, обожженной при 1200°

Физический механизм повышения прочности материала именно при начальных стадиях кристаллизации кристобалита пока не установлен и требует дополнительных исследований структуры материала. Однако связь между этими явлениями представляется несомненной. Падение прочности при дальнейшем процессе уплотнения и кристаллизации крайне затрудняет решение задачи получения керамического материала на основе кварцевого стекла, сочетающего высокие показатели прочности, плотности и термостойкости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман, Сб. «Высокоогнеупорная керамика», М., Metallurgizdat, 1965.
2. Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков. Научные сообщения ВНИИНСМа, № 29 (1957).
3. К. Н. Феннер. Классические работы по физико-химии силикатов, Химтеорет, 1937.
4. Р. В. Куколев и др. Модификации кремнезема в динасе и их количественное определение, Харьков, 1934.
5. D. Lipinski, H. Schwiete. Glass-Email-Keramo-Techn., 14, № 9, 325 (1963).
6. И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. ДАН СССР, 91, 355 (1953).
7. N. G. Ainslie et al. Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts, avr. 1961, p. 97.
8. Кинетика высокотемпературных процессов, под ред. Кинжери. М., Metallurgiya, 1965, стр. 331.
9. В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина. ЖФХ, 36, 1747 (1962).
10. J. D. Walton. Cer. Age., 77, № 5, 52 (1961).

И. Е. НИШАНОВА, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, И. Я. ГУЗМАН

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННАЯ ПЕНОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА**

В последнее время появились публикации о получении и свойствах материалов на основе измельченного плавленного кварца [1 – 4]. Такие материалы характеризуются пористостью 18 – 20 %, пределом прочности при изгибе  $300 - 350 \text{ кГ/см}^2$  ( $\sim 30 - 35 \text{ Мн/м}^2$ ); при этом коэффициент линейного расширения их не превышает  $1 \cdot 10^{-6}$ . Температура обжига такой керамики соответствует температуре начала кристаллизации кристобалита, при которой происходит максимальное уплотнение и упрочнение материала.

Одной из особенностей керамики из плавленного кварца является низкая теплопроводность, незначительно увеличивающаяся с повышением температуры [2]. Это наряду с другими ценными свойствами, такими как высокие термостойкость и температура размягчения, определяет интерес к этому материалу как к теплоизолятору.

Известно, что теплопроводность любой керамики может быть значительно уменьшена увеличением ее пористости [5]. Авторы статьи получили пористую керамику из измельченного плавленного кварца пенометодом. Были опробованы различные суспензии, приготовленные из порошка сухого вибропомола, а также мокрым помолом в гуммированных и стальных шаровых мельницах, и выбран шликер, полученный 40-ч мокрым помолом в стальной шаровой мельнице стальными шарами при соотношении материал : вода : шары = 1:1:2,5. Этот шликер характеризовался наибольшей устойчивостью,



определяемой гидратацией мельчайших частиц материала при мокром помоле. Оптимальное для пенометода с использованием клееканифольной эмульсии значение  $pH = 3 - 4$  [5] достигалось кислотной отмывкой от намола железа и последующими декантациями. Средний диаметр частиц в шликере, рассчитанный по удельной поверхности, определенной методом адсорбции азота, составлял около 1 мкм. Содержание частиц крупнее 5 мкм, установленное микроскопическим анализом, незначительное.

При разработке технологии получения пористой керамики из измельченного плавленного кварца использовали основные закономерности пенометода [5 – 7].

Кубические образцы с ребром 50 и 100 мм изготавливали в металлических формах, смазанных маслом, в которых подсушивали в течение суток. После освобождения от форм образцы высушивали сначала 5 – 6 ч при 30 – 40° С и затем при 100 – 120° С. Оправленные образцы обжигали в печах с силитовыми нагревателями.

Свойства пеномассы, высушенных и обожженных образцов в зависимости от количества добавленной пены, а следовательно, от варьируемой таким образом кажущейся плотности, приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1 и 2.

Для получения пористой керамики кажущейся плотностью (объемным весом) менее 0,6 г/см<sup>3</sup> необходима суспензия влажностью около 45 %. Меньшая влажность (40 %) приводит к уничтожению части пены и получению образцов кажущейся плотностью 0,8 г/см<sup>3</sup>.

Пеномассы на основе шликера из плавленного кварца подчиняются всем закономерностям, наблюдаемым при применении пенометода для получения пористой керамики из непластичных материалов. Кажущаяся плотность пеномассы уменьшается (при постоянной влажности суспензии) с увеличением количества добавленной пены так же, как

кажущаяся плотность высушенных и обожженных образцов. Воздушная усадка пеномасс с содержанием пены от 100 до 400  $\text{см}^3$  колеблется от 29 до 33 %.

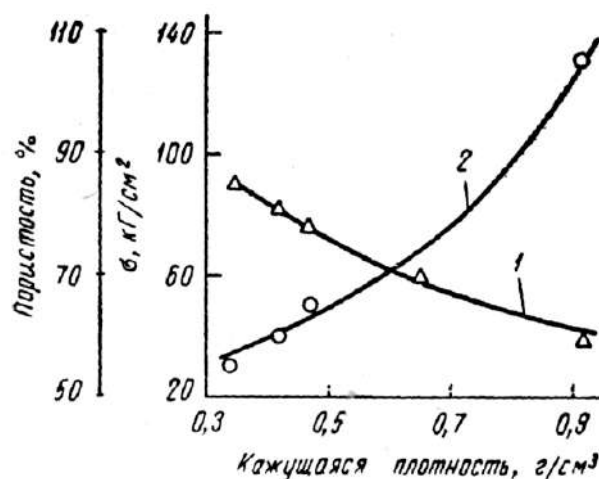


Рис. 1. Зависимость пористости (1) и предела прочности при сжатии  $\sigma$  (2) образцов от кажущейся плотности

Образцы обжигали в лабораторной силитовой печи при  $1250^\circ \text{C}$  с выдержкой 2 ч. Температура обжига выбрана на основании результатов исследований спекания и упрочнения плотной керамики из плавленного кварца.

Низкая теплопроводность сырца, полученного пенометодом, требует замедленного режима обжига. Скорость подъема температуры должна подбираться главным образом в зависимости от размера изделий и плотности сырца. Образцы обжигали при скорости подъема температуры 150  $\text{град/ч}$ . Эту скорость следует считать предельной, так как часть образцов с ребром 100 мм растрескалась.

При отработке технологии промышленных изделий, по-видимому, потребуются более мягкие режимы.

Кристаллизацию контролировали дилатометрически на некоторых типичных образцах. Коэффициент термического расширения во всех случаях не превышал  $1 \cdot 10^{-6}$ .

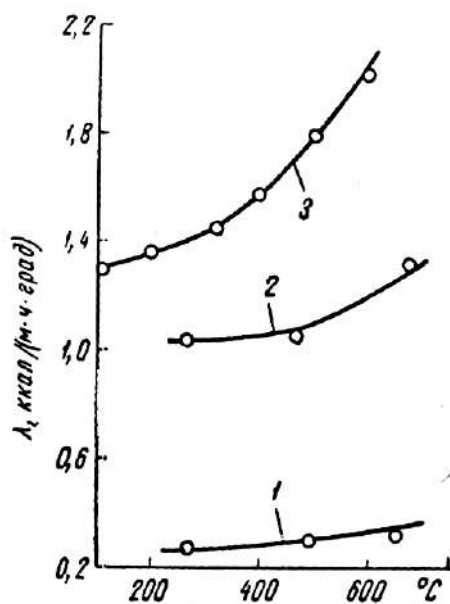


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  от температуры:

1 – пористые образцы кажущейся плотностью  $0,36 \text{ г/см}^3$ ; 2 – керамика из плавленного кварца; 3 – монолитное кварцевое стекло по данным [9]

На основании полученных результатов можно отметить, что из шликера плавленного кварца пенометодом возможно получение теплоизоляционной керамики пористостью до 85 %.

Огневая усадка пенокерамики из измельченного плавленного кварца в основном не превышает 5 %, что значительно меньше, чем у пенокерамики из других оксидных материалов, и примерно равно огневой усадке плотного керамического материала из плавленного кварца. Это согласуется с данными [5], по которым пенокерамические материалы по характеру спекания не отличаются от плотных образцов того же состава. Усадка происходит из-за спекания самих перемычек, а доля объема, занимаемого газовыми ячейками до и после обжига, остается практически постоянной.

Таблица 1

## Свойства пеномассы и образцов на основе плавленного кварца

Количество пены, $см^3$ на 100 $г$ сухого $SiO_2$	Влажность шликера, %	Кажущаяся плотность пеномассы, $г/см^3$	Объемная воздушная усадка, %	Кажущаяся плотность высушенных образцов, $г/см^3$	Линейная огневая усадка, %	Кажущаяся плотность обожженных образцов, $г/см^3$	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$ *	Коэффициент теплопроводности ** $ккал/(м*ч*град)$
100	~40	1,08	24,4	0,80	4,0	0,91	59	130	-
100		0,75	29,3	0,58	3,6	0,65	70	60	-
200		0,54	31,4	0,42	3,5	0,47	78	50	0,163 (150; 370) 0,192 (240; 665) 0,216 (300; 840)
300	45	0,51	30,0	0,36	4,8	0,42	81	40	0,150 (185; 355) 0,176 (340; 650) 0,211 (446; 850)
400		0,37	33,1	0,29	5,5	0,34	84,5	30	0,159 (180; 340) 0,187 (240; 630) 0,228 (330; 840)

\*  $1 кг/см^2 \sim 0,1 Мн/м^2$ .

\*\* В скобках указана температура, °С, холодной и горячей стороны.

Предел прочности при сжатии пенокерамики из плавленного кварца снижается с уменьшением кажущейся плотности. Величина его относительно невелика, что характерно для пористых материалов, каркас которых спекается неполностью в отличие от спекшейся пористой керамики на основе высокоогнеупорных окислов. Однако по сравнению с другими пористыми материалами, не имеющими спекшегося каркаса (шамотный ультралегковес, пеношамот и др.), предел прочности при сжатии которых не превышает  $10 кг/см^2$  ( $\sim 1 Мн/м^2$ ), прочность пенокерамики из плавленного кварца достаточно

высока для практического использования в качестве теплоизоляционного материала.

Следует отметить, что при повышении температуры вплоть до 1200° С прочность керамических материалов на основе плавленного кварца существенно увеличивается [2].

Теплопроводность пенокерамики из плавленного кварца весьма низкая и с повышением температуры несколько увеличивается, что характерно для материалов, содержащих большое количество стеклофазы. Низкая теплопроводность обусловлена незначительной теплопроводностью плавленного кварца, наличием воздушных ячеек в пористой керамике и неполностью спекшимися перемычками [7]. Оптимальной для получения наименьшей теплопроводности, особенно при повышенных температурах, следует считать пористость около 80 %.

В табл. 2 приведены для сравнения литературные данные о теплопроводности пористой керамики из высокоогнеупорных материалов [7] и результаты, полученные для пенокерамики на основе плавленного кварца.

Теплопроводность пористой пенокерамики из плавленного кварца меньше, чем у керамики из BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, и примерно такая же, как у керамики из ZrO<sub>2</sub>. Однако при равной кажущейся пористости ее кажущаяся плотность примерно в два раза меньше, чем у циркониевой керамики, вследствие соответствующей разницы истинной плотности этих материалов. Вместе с кажущейся плотностью понижается объемная теплоемкость пенокерамики.

Термическую стойкость пенокерамики из плавленного кварца определяли методом теплосмен 850° С – вода на кубиках с ребром 40 мм. Образцы выдержали 20 теплосмен без разрушения и появления трещин. Это свидетельствует о высокой термической стойкости пенокерамики, превосходящей аналогичный показатель пористых

керамических материалов из чистых окислов. Такая высокая термическая стойкость при очень низкой теплопроводности объясняется главным образом незначительным коэффициентом термического расширения самого материала.

Таблица 2

Характеристика теплопроводности теплоизоляционных материалов, полученных пенометодом

Материал	Кажущаяся плотность, $г/см^3$	Пористость, %	Теплопроводность** $ккал/(м*ч*град)$
BeO	0,51	82	4,0-2,3 ( $\leq 1000$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	82	0,83-0,65 (250-950)
MgO*	1,40	60	0,64-0,91 (300-650)
ZrO <sub>2</sub>	0,97	83	0,16-0,21 (300-900)
SiC	0,50	83	0,17-0,27 ( $\leq 1000$ )
SiO <sub>2</sub>	0,42	81	0,15-0,21 (270-650)

\* Материал получен методом выгорающих добавок.

\*\* В скобках указан интервал температур, °С.

По термической стойкости и теплопроводности пенокерамика из измельченного плавленного кварца сравнима лишь с пенокерамикой из SiC [5]. Однако ее коэффициент линейного расширения в три раза меньше, чем у пенокерамики из SiC, что положительно сказывается на термической стойкости. Кроме того, технология получения пенокарборундовой керамики, основанная на реакционном спекании [5], сложнее технологии пенокерамики из плавленного кварца.

Для оценки возможности длительного использования данного теплоизоляционного материала существенным является вопрос о температуре и скорости перерождения кварца в кристобалит при службе.

Исследования материала пористостью примерно 20 % и приближенные расчеты по общему уравнению кинетики термически

активизированных процессов [8] показали, что за 630 ч при 1000° С и за 90 ч при 1100° С количество образующегося кристобалита не превышает 10 %. Такая степень перерождения безусловно не вызывает заметного объемного изменения и не может привести к каким-либо недостаткам при службе материала. Полученные результаты могут быть отнесены и к высокопористому теплоизоляционному материалу, поскольку скорость кристаллизации в данном случае практически не зависит от пористости.

Очевидно, что при одностороннем или кратковременном нагреве температура эксплуатации материала может быть значительно повышена.

Следует иметь в виду, что вследствие близости истинной плотности кварцевого стекла ( $\sim 2,2 \text{ г/см}^3$ ) и кристобалита ( $\sim 2,3 \text{ г/см}^3$ ) даже значительное перерождение не вызывает резкого объемного изменения и разрушения нагретого материала. Однако в этом случае большое содержание кристобалита ведет к резкому снижению термической стойкости материала, что исключает возможность его эксплуатации при повторных охлаждениях и нагревах.

### **Выводы**

На основе измельченного плавленного кварца пенометодом можно изготавливать керамику пористостью до 85 %. Кажущаяся плотность и пористость регулируются количеством добавленной в шликер пены.

Пенокерамику на основе непрозрачного плавленного кварца необходимо обжигать при температуре около 1250° С. Мягкий (растянутый) режим подъема температуры подбирается в зависимости от размеров и плотности изделий.

Пористая керамика на основе плавленного кварца обладает низкой теплопроводностью, незначительно увеличивающейся с повышением температуры, высокой термической стойкостью и относительно большим пределом прочности при сжатии.

Теплоизоляционная керамика на основе вспененных шликеров плавленного кварца является весьма перспективным материалом для использования в различных областях техники высоких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Walon J. D. Ceramic Age, 1960, v. 76, № 3, p. 23 – 28.
2. Wallon J. D. Ceramic Age, 1961, v. 77, № 6, p. 53 – 58.
3. Нишанова И. Е. и др. Сб. «Высокоогнеупорные материалы». Изд-во «Металлургия», 1966, с. 82.
4. Попильский Р. Я., Нишанова И. Е. Труды МХТИ, 1966, вып. I, с. 195.
5. Полубояринов Д. Н., Гузман И. Я. Сб. «Высокоогнеупорные материалы». Metallurgizdat, 1966, с. 40.
6. Гузман И. Я. ЖВХО им. Менделеева, 1965, т. X, № 5, с. 571.
7. Дудеров И. Г., Полубояринов Д. Н. Сб. «Высокоогнеупорные материалы». Изд-во «Металлургия», 1966, с. 92.
8. Кингери У. Д. Введение в керамику. Госстройиздат.
9. Справочник по производству стекла, под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича. Госстройиздат, 1963, т. 1, с. 562.



И. М. ДЕМОНИС, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### $ZrO_2 - CaO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ В ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКЕ

Долгое время считалось, что твердые растворы  $ZrO_2$  с  $CaO$  и  $MgO$  являются устойчивыми при всех температурах. Однако в 1952 – 1958 гг. работами ряда авторов [1 – 4] было показано, что эти твердые растворы обладают различной устойчивостью. Так, твердые растворы  $ZrO_2 - MgO$  после длительной термообработки в интервале температур 1100 – 1400° С полностью распадаются (дестабилизируются) на моноклинную  $ZrO_2$  и свободную  $MgO$  [3, 4].

Твердые растворы  $ZrO_2 - CaO$  подвергаются в этих условиях лишь частичному распаду. В последующих работах [5 – 9] приводятся различные сведения, часто противоречивые, о температурах, при которых обнаруживается распад твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  и о степени дестабилизации их. Отсутствие систематических сравнимых данных о фазовом составе керамики, количестве вводимой окиси кальция, способе стабилизации и чистоте исходного сырья не позволяют достоверно установить влияние этих факторов на устойчивость твердых растворов. В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии дестабилизации на свойства материалов. Лишь в работах [5, 6] отмечается, что частичный распад твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  сопровождается уменьшением плотности и прочности керамики на их основе.

Дестабилизация твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  некоторых составов не обнаруживается при длительной термообработке при 1200° [10] и при 1375° [11].

В настоящей работе, поставленной по замыслу доцента Г. П. Каллиги, устойчивость твердых растворов изучалась по изменению фазового состава и некоторых свойств (керамических показателей, прочности при изгибе, к.т.р., ползучести и электропроводности) циркониевой керамики после длительной (до 200 часов) термической обработки при температурах от 1000 до 1500°.

Исследования проводились на материалах, обожженных при 1730 – 1750°, отличающихся количеством и видом стабилизирующего окисла (СаО от 8 до 15 мол. % и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 8 до 12 мол. %), способом стабилизации и чистотой исходной двуокиси циркония. Термическая обработка проводилась в электропечах с карборундовыми нагревателями (регулировка температуры ± 10°).

Как известно, распад твердых растворов на основе двуокиси циркония сопровождается выделением моноклинной ZrO<sub>2</sub>. Поэтому явление дестабилизации устанавливалось посредством рентгеноструктурного<sup>17</sup> и петрографического<sup>18</sup> анализов, а степень дестабилизации оценивалась по количеству моноклинной ZrO<sub>2</sub>, обнаруженной в материалах после длительной термообработки методом рентгенофазового анализа. Снятие рентгенограмм с порошков исследуемых образцов осуществлялось на ионизационном дифрактометре УРС-5ОИ в медном излучении. Количество моноклинной ZrO<sub>2</sub> определено по отношению интенсивностей линии (111) моноклинной ZrO<sub>2</sub> к линии (111) кубического твердого раствора. Для построения графика зависимости отношений интенсивностей вышеуказанных линий от концентрации моноклинной ZrO<sub>2</sub> было составлено 13 эталонных смесей. Для каждой смеси было отснято по 3

---

<sup>17</sup> Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с ассистентом Балашовым В. А.

<sup>18</sup> Петрографическое исследование выполнено совместно с петрографом Ефимовской Т. В.

рентгенограммы, причем разброс в данных составлял не более 5 %, что лежит в пределах точности измерений.

Данные по количественному рентгеноструктурному анализу образцов, подвергнутых длительной термообработке, представлены в табл. 1. Составы в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  не включены в таблицу, так как по данным Рентгеноструктурного анализа во всех случаях их дестабилизации не обнаруживается.

Как видно из таблицы, твердые растворы  $ZrO_2 - CaO$  подвержены частичному распаду в интервале температур 1200 – 1500°, за исключением составов, содержащих 15 мол. %  $CaO$ . Наибольший распад обнаруживается при температурах 1300 – 1400°. Изготовление керамики из предварительно стабилизированной двуокиси циркония, так же как и использование «особо чистой»  $ZrO_2$  (99,5 %), приводит к уменьшению степени распада.

Твердые растворы на основе «технической»  $ZrO_2$  (95,5 %) дестабилизируются более интенсивно, чем твердые растворы того же состава, но на основе  $ZrO_2$  марки «чистая» ( $ZrO_2 + HfO_2 \sim 98,8$  %). Увеличение времени выдержки или повышение температуры в интервале 1200 – 1400° С приводит к увеличению степени распада.

Наряду с обожженными образцами, длительной термообработке были подвергнуты и образцы из исходных (сырых) смесей того же состава. Содержание моноклинной  $ZrO_2$  в этих образцах также определялось рентгенофазовым анализом. Минимальное содержание моноклинной  $ZrO_2$ , остающееся в исходных смесях после длительной термообработки, приближающееся к ее максимальному содержанию при распаде кубических твердых растворов, названо нами равновесным (Сравн), так как оно характеризует равновесие в системе между моноклинной  $ZrO_2$  и кубическим твердым раствором при соответствующих температурах.

Таблица 1

Количество моноклинной  $ZrO_2$  в исследуемых материалах после длительной термообработки (по данным рентгеноструктурного анализа)

№ массы	Количество вводимого стабилизирующего окисла CaO, мол. %	Количество моноклинной $ZrO_2$ до термообработки, вес. %	Количество моноклинной $ZrO_2$ (вес. %) в материалах после термообработки. Температура, °C; время, час															
			1000			1100			1200			1300			1400		1500	
			200	100	200	50	100	200	50	100	200	50	100	25	50			
1	8	21	25	23	27	23	26	30	25	28	39	32	38	27	27			
2	10	0	0	0	0	0	3,5	15,5	7	15	23	19	23	12	12			
3	12,5	0	0	0	0	0	0	1,5	0	0	2,0	0	3	0	0			
4	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
5	8	24	27	26	28	26	28	33	28	32	40	40	43	30,5	30,5			
6	10	6	9	7	9	8	15	22	14	21	29	24	28	16	16			
7	12,5	0	0	0	0	0	2	5	2,5	5	8	3	7	0	0			
8	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
9	12,5	0	0	0	0	0	0	1,5	0	0	3,7	0	4	0	0			
10	12,5	5	5	5	5	6	10	20	12	18	28	22	26	10	11			
11	12,5	0	0	0	1	3	7	12	6	15	19	17	20	8	10			

Примечание. В массах 5 – 10 стабилизация и спекание совмещены в одном обжиге; массы 1 – 4, 11 изготовлены из предварительно стабилизированного материала; в массах 1 – 8 использовалась  $ZrO_2$  «чистая»; 9 –  $ZrO_2$  «особо чистая»; 10 и 11 –  $ZrO_2$  «техническая».

На рис. 1 приведены кривые изменения содержания моноклинной  $ZrO_2$  в процессе выдержки при 1300°. Аналогичные графики были

построены и для других температур, найденные по ним значения сведены в табл. 2.

В случае полной стабилизации двуокиси циркония в исходной смеси при определенной температуре распада соответствующего твердого раствора не обнаруживается. Так, например, не дестабилизируются массы, содержащие 15 мол. % CaO, в интервале температур 1200–1500° и массы, содержащие 12,5 мол. % CaO, при 1500°.

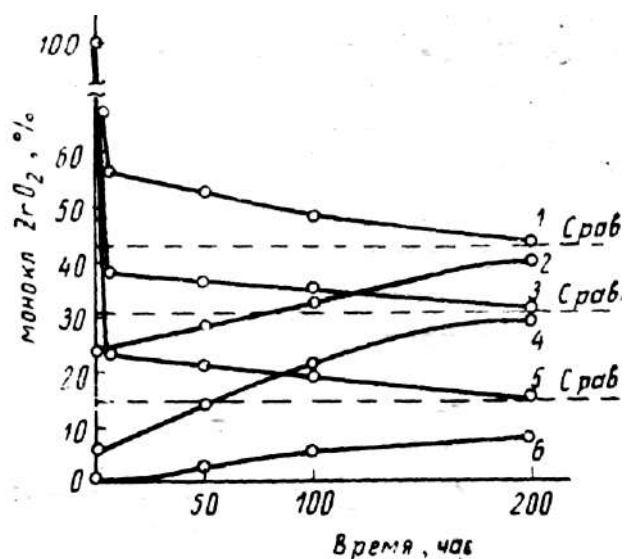


Рис. 1. Определение  $C_{равн}$  по кривым стабилизации и дестабилизации при температуре 1300°. Содержание CaO, мол. %: 1, 2 – 8; 3, 4 – 10; 5, 6 – 12,5. Кривые стабилизации образцов из «сырых» смесей – 1, 3, 5; кривые дестабилизации обожженной керамики – 2, 4, 6

Распад твердых растворов наблюдается при тех температурах, при которых исходные смеси стабилизируются еще не полностью. При этом, как уже отмечалось, повышение температуры термообработки ускоряет процесс распада твердых растворов до равновесного состояния. На рис. 2 представлены полученные отношения  $C_t$  (содержание моноклинной  $ZrO_2$  в керамике после времени термообработки –  $\tau$ ) к  $C_{равн}$  при различных режимах термообработки для составов с 8, 10 и 12,5 мол. %

CaO. Как видно из рисунка, равновесное фазовое состояние ( $C_t : C_{\text{равн}} = 1$ ) практически достигается при дестабилизации твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  с 8 и 10 мол. % при температурах  $1500^\circ C$  за 25 часов,  $1400^\circ C$  за 100 часов и при  $1300^\circ C$  – за 200 часов.

Таблица 2

Значения  $C_{\text{равн}}$ , полученные для составов  $ZrO_2 - CaO$  при различных температурах

Номера масс	$1100^\circ$	$1200^\circ$	$1300^\circ$	$1400^\circ$	$1500^\circ$
5	60	46	44	43	31
6	50	33	32	30	16,5
7	32	18	15	14	0
8	22	0	0	0	0
9	30	15	12	11	0
10	47	31	29	28	13

Распад твердых растворов с 12,5 мол. % CaO происходит примерно на 50 % от предельно возможного для температур 1300 и  $1400^\circ$ . Для дальнейшего распада твердых растворов, видимо, необходимы более длительные выдержки.

Отмеченный выше более значительный распад твердых растворов или повышение  $C_{\text{равн}}$  на основе «технической»  $ZrO_2$  связан со снижением количества CaO, входящего в твердый раствор, так как частично окись кальция связывается примесями, находящимися в исходной двуокиси циркония [8]. Этим же, по-видимому, объясняется некоторое повышение степени распада твердых растворов с 12,5 мол. % CaO при замене  $ZrO_2$  «чистая» на «особо чистую» (массы 7 и 9).

Несколько меньшая степень дестабилизации у керамики, полученной из предварительно стабилизированной  $ZrO_2$ , может объясняться как большей плотностью ее, так и несколько большим количеством CaO, вошедшей в твердый раствор, за счет двухразовой

термообработки. Так, после обжига двуоксида циркония, предварительно стабилизированной 10 мол. % CaO, наличия моноклинной  $ZrO_2$  рентгенографически не обнаруживается. По данным петрографического анализа при совмещении стабилизации и спекания образцов, содержащих 12,5 мол. % CaO, обнаруживается незначительное количество слабополяризующих участков; в предварительно стабилизированном материале они полностью отсутствуют.

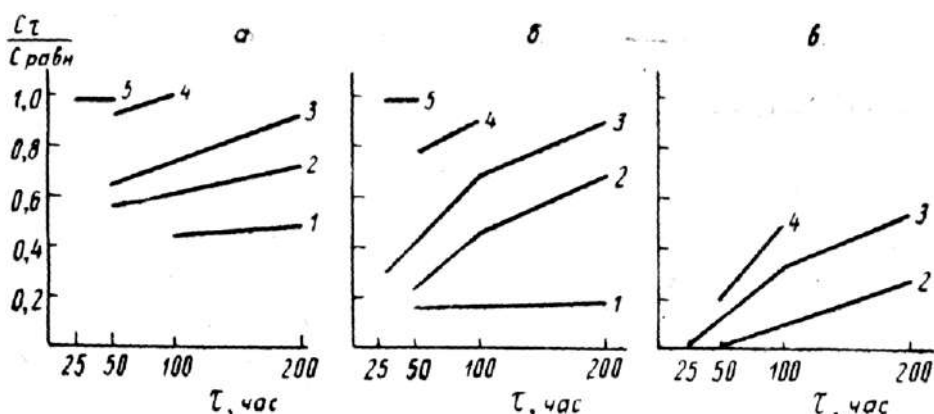


Рис. 2. Относительная интенсивность распада кубических твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  при различных температурах, °C: 1 – 1100; 2 – 1200; 3 – 1300; 4 – 1400; 5 – 1500. Содержание CaO, мол. %: а – 8; б – 10; в – 12,5

По данным работы [12], параметры решетки твердых растворов с 8, 10 и 12,5 мол. % CaO выше как в случае предварительной стабилизации, так и при использовании  $ZrO_2$  «особо чистой», что объясняется большим количеством CaO, вошедшей в твердый раствор. Таким образом, устойчивость твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  определяется в первую очередь количеством стабилизирующего окисла CaO, вошедшего в твердый раствор.

Петрографическое исследование материалов, подвергнутых длительной термообработке, позволило отметить примерно следующую

последовательность протекания процессов дестабилизации при длительной выдержке. Дестабилизация, по-видимому, начинается с появления на границах зерен слабополяризующих участков некой «переходной фазы», по кристаллической структуре близкой к кубической, но обладающей двойным лучепреломлением. Существование подобной «переходной фазы» ранее отметили Маргулис и Гулько [4]. В дальнейшем эти участки начинают переходить к структуре более близкой к моноклинной  $ZrO_2$ , оставаясь еще долгое время в виде мельчайших зерен. Затем они вырастают в более значительные кристаллы моноклинной  $ZrO_2$ .

Было изучено изменение ряда свойств керамики после длительной термообработки, вызывающей распад кубических твердых растворов. Основные полученные результаты сводятся к следующему.

Дестабилизация с появлением до 15 вес. % моноклинной  $ZrO_2$  не вызывает существенных изменений плотности и прочности при изгибе керамики на основе  $ZrO_2 - CaO$ . Появление в материале до 23 % моноклинной  $ZrO_2$  приводит к снижению плотности на 3 % и прочности при изгибе на 50 %. С увеличением степени дестабилизации к.т.р. керамики снижается. На дилатометрической кривой дестабилизированных образцов (до 23 % моноклинной  $ZrO_2$ ) петли гистерезиса не обнаруживаются. Электропроводность материалов уменьшается с увеличением количества моноклинной  $ZrO_2$ , образующейся при дестабилизации. Скорость ползучести керамики при повышенных температурах увеличивается с увеличением степени дестабилизации.

Повторный обжиг при  $1730^\circ C$  дестабилизированных образцов приводит к восстановлению не только фазового состава, но и плотности и прочности материалов.



Стабильность фазового состава керамики на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  сопровождается постоянством изученных свойств во всем интервале температур.

### **Выводы**

Изучена устойчивость твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  и  $ZrO_2 - Y_2O_3$  при длительных термообработках в интервале температур  $1000 - 1500^\circ$  в зависимости от количества стабилизирующего окисла, способа стабилизации и чистоты исходного сырья.

Показано, что устойчивость твердых растворов в первую очередь зависит от количества стабилизирующего окисла, вошедшего в твердый раствор с двуокисью циркония.

Твердые растворы с 15 мол. %  $CaO$  являются устойчивыми в изученном температурном интервале. При содержании от 8 до 12,5 %  $CaO$  обнаружена дестабилизация твердых растворов; наиболее интенсивный распад происходит при  $1200 - 1400^\circ$ .

Возможная максимальная степень распада определяется «равновесным» содержанием моноклинной  $ZrO_2$ , которое при каждой данной температуре не зависит от направления процесса, т. е. оказывается одинаковым при стабилизирующем обжиге исходных («сырых») смесей и при дестабилизирующей термообработке спекшейся керамики.

Установлена связь между степенью распада твердых растворов и изменением некоторых свойств керамики (снижение плотности, прочности, к.т.р., электропроводности, повышение скорости ползучести).

Установлена стабильность в изученном температурном интервале фазового состава керамики на основе твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , сопровождающаяся практическим постоянством ее свойств.

Для стабильной работы в течение длительного периода времени в интервале температур 1200 – 1400° С можно рекомендовать керамику на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (8 – 12 мол. %) и  $ZrO_2 - CaO$  (15 мол. %).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Duwez a. o. J. Amer Ceram. Soc., 35, 107 (1952).
2. A. Dietzel a. o. Ber. Deutsch. Keram. Ges., 30, 47, 71 (1953).
3. Э. К. Келер, А. Б. Андреева. Огнеупоры, № 2, 65 (1957).
4. О. М. Маргулис, Н. В. Гулько. ДАН СССР. 121, 523 (1958).
5. Л. П. Качалова, А. П. Августиник. ЖПХ, 32, 1451 (НИИ).
6. Н. А. Година, Э. К. Келер. Огнеупоры, № 9, 426 (ИНН).
7. Б. Я. Сухаревский, И. Й, Вишневский, А. Н. Гавриш. ДАН СССР, 140, 884 (1961).
8. Г. П. Каллига, Л. А. Люцарева. Огнеупоры, 9, 412 (19М).
9. T. W. Smooth a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 163 (1965).
10. Э. К. Келер, А. Б. Андреева. Огнеупоры, № 5, 224 (1963).
11. P. Duwez a. o. J. Electrochem. Soc., 98, 360 (1951).
12. М. Л. Езерский и др. Неорганические материалы. 2, 1811 (1966).
13. D. W. Strider a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 47, 122 (1964).

И. М. Демонис, Р. Я. Попильский, Е. Я. Шапиро, Д. Н. Полубояринов

## **НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ОКИСЬЮ КАЛЬЦИЯ**

В работах [1 – 4] приведены сведения о свойствах керамики на основе твердых растворов и о влиянии на них различных технологических факторов (степени и способа стабилизации, температурной обработки, чистоты исходного сырья и др.). Однако до настоящего времени практически не была изучена одна из важнейших характеристик конструкционных материалов (одним из которых является циркониевая керамика) – ползучесть при высоких температурах. Отсутствуют данные по свойствам керамики из предварительно стабилизированной двуокиси циркония марки «чистая».

Изучению этих вопросов и посвящена данная работа. Одновременно с этим в работе приводятся некоторые технологические рекомендации, позволяющие повысить плотность спекшейся керамики при совмещении процессов стабилизации и спекания.

В качестве исходных материалов были взяты двуокись циркония марки «чистая» с содержанием  $ZrO_2 + HfO_2$  до 98,8 % и углекислый кальций марки чда. Образцы для исследования были изготовлены методом прессования в виде цилиндров (диаметром и высотой 16 мм) и балочек размерами  $5 \times 5 \times 50$  мм и  $8 \times 8 \times 80$  мм.

Подготовка исходных материалов и изготовление образцов осуществлялись по методике, описанной в работе [2]. По этой методике отмытая суспензия молотой двуокиси циркония и суспензия молотой стабилизирующей добавки подвергались высушиванию с последующим растиранием и просеиванием материала через сито (диаметр отверстия 1 мм). Затем порошки исходных компонентов, взятые в заданных

пропорциях, подвергались смешению в воде в гуммированной мельнице с корундовыми шарами при весовом соотношении материала, воды и шаров 1:1:1.

Было высказано предположение, что при промежуточном высушивании тонкодисперсных порошков возможно образование более или менее прочных гранул-конгломератов, полное разрушение которых, видимо, не достигается при смешении компонентов. Это обстоятельство может приводить к известной микронеоднородности смесей, а следовательно, и к ухудшению спекаемости материалов.

С целью проверки этого предположения при составлении смесей использовались непосредственно суспензии молотых компонентов, которые, взятые в заданных пропорциях, подвергались смешению в гуммированной мельнице с корундовыми шарами.

При обжиге образцов, в отличие от технологии, описанной в работе [2], в интервале температур 1200 – 1400° С подъем температуры осуществлялся со скоростью 25 – 30 град/час. В этом интервале температур наиболее интенсивно идут процессы образования цирконатов и твердых растворов, которые сопровождаются разрыхлением материала и ухудшением спекания его [4]. Поэтому замедление этих процессов будет способствовать повышению плотности спекшейся керамики.

На рис. 1 представлены значения относительной плотности и удельного электросопротивления<sup>19</sup> при 1000° С циркониевой керамики, полученной в данной работе и в [3]. Как видно из этих сравнительных данных, технологические изменения, выполненные в работе, привели к ожидаемому повышению плотности материала и к снижению его удельного электросопротивления. Вместе с этим необходимо отметить, что повышение относительной плотности от 0,87 до 0,94 (от

---

<sup>19</sup> Измерение удельного электросопротивления выполнено инж. Н. И. Козловой.

теоретической, определенной рентгенографически) для составов с 10 мол. % CaO вызывает и увеличение прочности при изгибе от 1940 до 2440 кг/см<sup>2</sup>.

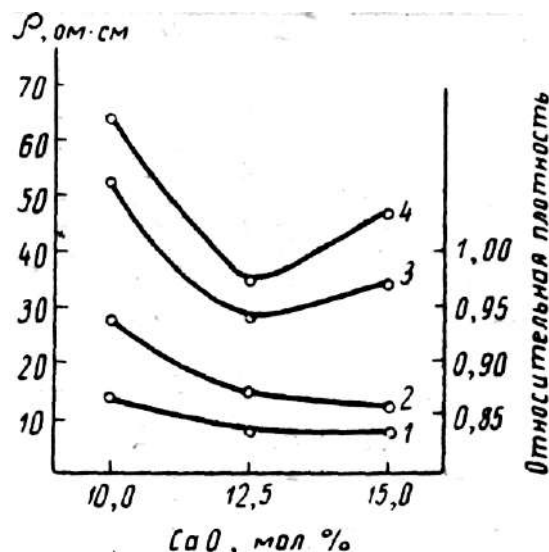


Рис. 1. Относительная плотность (1, 2) и удельное электросопротивление (3, 4) при 1000° образцов опытных масс: 2, 3 – результаты данной работы; 1, 4 – результаты работы [3]

Таким образом, внесенные изменения привели не только к упрощению технологии смешения компонентов, но и к улучшению спекаемости материалов при совмещении процессов стабилизации и спекания в одном обжиге.

По принятой технологии были изготовлены и брикеты для предварительной стабилизации двуокиси циркония. Последующие операции по измельчению брикетов и изготовлению образцов, выполнялись по ранее описанной методике [3].

Характеристика опытных масс, из которых изготавливались образцы, керамические показатели и некоторые свойства обожженных образцов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что, несмотря на принятую более совершенную технологию подготовки опытных масс с совмещением стабилизации и

спекания, технология, основанная на предварительной стабилизации, все же обеспечивает заметное повышение плотности и электропроводности материала. Лишь в массах с содержанием CaO 10 мол. % разница в плотности для обоих технологических вариантов оказалась минимальной.

Так же, как было показано в работах [1 – 3], повышение количества вводимой CaO сверх 10 мол. %, приводящее к насыщению твердых растворов окисью кальция, как и неполная стабилизация при введении CaO менее 10 мол. % вызывает снижение прочности.

Как уже отмечалось в работе [3], образцы, полученные при совмещении стабилизации и спекания, обладают более высокими значениями предела прочности при изгибе при комнатной температуре, что соответствует их более мелкокристаллической структуре. Однако, в отличие от результатов работы [3], прочность образцов, полученных при совмещении стабилизации и спекания, остается выше и при повышенных температурах. В работе [3] отмечалось, что при повышенных температурах влияние плотности материала на его прочность относительно увеличивается по сравнению с ролью размеров зерен. Не поскольку в настоящей работе плотность мелкокристаллических образцов удалось значительно повысить, в этом случае и при высоких температурах определения прочности положительное влияние мелкокристаллической структуры оказалось преобладающим. К такому же выводу приходят и авторы работы [5], которые отмечают, что при повышенных температурах, так же как и при комнатных, более высокой механической прочностью обладает циркониевая керамика, сложенная из более мелких зерен.

Характеристика опытных масс и некоторые свойства  
обоженных образцов

№ масс	Содержание СаО в массах		Показатели обоженных при 1730° С образцов (балочек)			Предел прочности при изгибе при комнатной температуре, кг/см <sup>2</sup>		Потеря прочности после теплосмены, %	Предел прочности при изгибе, кг/см <sup>2</sup> , при температуре, °С		Удельное электросопротивление при 1000° С, ом·см	Коэффициент термического расширения в интервале температур 20 – 1300° С
	мол. %	вес. %	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	открытая пористость, %	относительная плотность	до теплосмены	после теплосмены 1300° – воздух		1000	1300		
1	8	3,8	5,47	3,4	-	400	-	-	300	-	400	-
2	10	4,8	5,53	0,3	0,95	1430	1430	-	870	440	29	10,8
3	12,5	6,1	5,26	0,3	0,92	1230	1140	6,0	870	360	16	11,2
4	15	7,45	5,19	0,0	0,92	1250	-	-	900	-	20	10,4
5	8	3,8	5,46	3,5	-	1030	-	-	840	-	550	-
6	10	4,8	5,50	0,0	0,94	2440	1030	58	1720	1150	54	9,3
7	12,5	6,1	4,95	0,3	0,87	1410	700	50	990	720	27	10,8
8	15	7,45	4,86	7,1	0,87	1230	-	-	890	-	34	9,7

В массах 1 – 4 процессы стабилизации и спекания разделены на два самостоятельных; в массах 5 – 8 процессы стабилизации и спекания совмещены.

Однако термостойкость, определенная по потере прочности после теплосмен 1300° С воздух, оказалась более высокой для образцов из предварительно стабилизированной двуокиси циркония. Возможно, что это объясняется, в соответствии с данными работы [6], образованием амортизирующих микротрещин в процессе интенсивного роста зерен при спекании предварительно стабилизированной двуокиси циркония.

Ползучесть циркониевой керамики исследовалась в воздушной среде по методике и на установке, описанным в работе [7]. Образец покрывался слоем платины толщиной в несколько микрон для предотвращения взаимодействия его с деталями установки.

Целью этих исследований являлось выяснение зависимости скорости ползучести керамики на основе  $ZrO_2$  от температуры и напряжения, а также влияние на нее способа стабилизации и количества стабилизирующей добавки. Для оценки ползучести было использовано эмпирическое уравнение  $\dot{\epsilon} = S e^{-\frac{Q}{RT}} \sigma^n$ , где  $\dot{\epsilon}$  – скорость ползучести,  $S$  – величина, включающая структурные данные,  $Q$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $\sigma$  – приложенное напряжение,  $n$  – константа. Экспериментальные данные, обработанные по приведенному выше уравнению, рис. 2 и 3.

Зависимость скорости ползучести от напряжения исследовалась в интервале нагрузок от 10 до 200  $кГ/см^2$ . Из рис. 2 видно, что  $\lg \dot{\epsilon}$  линейно зависит от  $\lg \sigma$  для всех исследованных масс, причем экспериментальные точки с удовлетворительной точностью ложатся на прямую. Наклон Рис. 2. Зависимость скорости ползучести, прямой в координатах  $\lg \dot{\epsilon} - \lg \sigma$ , соответствует константе  $n$  для различных масс лежит в пределах 1,1 – 1,5. Это говорит о том, что механизм процесса ползучести исследованных материалов, по-видимому, не отличается от вязкого течения.

Температурные зависимости скорости ползучести различных масс на основе двуокиси циркония марки «чистая» представлены на рис. 3. Следует отметить, что все исследованные материалы при напряжении 50  $кГ/см^2$  показывают скорость ползучести выше  $10^{-4}$   $мм/мм \cdot час$  уже при температуре 1300° С.



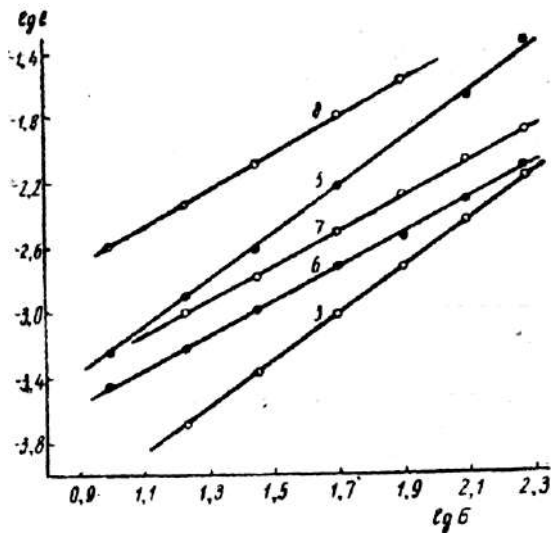


Рис. 2. Зависимость скорости ползучести от напряжения при 1400° (цифрами обозначены номера масс)

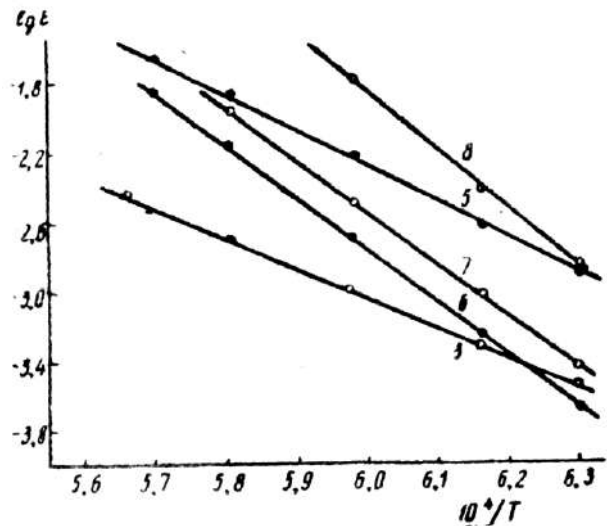


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от температуры при  $\sigma = 50 \text{ кг/см}^2$  (цифрами обозначены номера масс)

По наклону прямых  $\lg \dot{\epsilon} - 1/T$  были вычислены энергии активации, причем оказалось, что для масс, у которых процессы стабилизации и спекания совмещены в одном обжиге, энергия активации увеличивается с увеличением количества стабилизирующей добавки. Так, для массы 5, содержащей 8 % CaO, она равна 88 ккал/моль, для массы 8, содержащей 15 % CaO, – 155 ккал/моль. Энергия активации для масс 6 и 7, содержащих 10 и 12,5 % CaO, соответственно, примерно одинакова и равна 140 ккал/моль. Увеличением энергии активации с увеличением количества CaO, а также взаимным расположением прямых в координатах  $\lg \dot{\epsilon} - 1/T$  можно, вероятно, объяснить наблюдающееся снижение температуры деформации под нагрузкой  $2 \text{ кг/см}^2$  [3] по мере увеличения количества стабилизирующего окисла.

Для энергии активации ползучести керамики из технической двуокиси циркония, стабилизированной 12 % мол. CaO, в работе [8]

приводится величина 120 ккал/моль, которая близка к энергии активации, полученной в данной работе.

Из сравнения масс 3 и 7 видно, что скорость ползучести образцов из предварительно стабилизированной  $ZrO_2$  более низкая, что, в соответствии с литературными данными [8, 9], следует объяснить более крупным размером кристаллов. Таким образом, применительно к условиям высокотемпературной длительной службы материала при повышенных напряжениях, следует отдать предпочтение предварительно стабилизированной двуокиси циркония.

### **Выводы**

Изучены некоторые свойства (в том числе ползучесть при повышенных температурах) керамики на основе твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  в зависимости от степени и способа стабилизации.

Изменения, внесенные в технологию подготовки опытных масс и температурную обработку материала, приводят к улучшению его спекаемости.

Подтверждено, что предварительная стабилизация двуокиси циркония позволяет повысить плотность керамики и снизить удельное электросопротивление ее. При этом снижается также скорость ползучести.

Установлено, что при одинаковых или близких значениях плотности циркониевой керамики более высокой прочностью при изгибе как при комнатной, так и при повышенных температурах обладают материалы мелкокристаллической структуры, т.е. образцы, где стабилизация и спекание совмещены в одном обжиге.

Показано, что термостойкость образцов из предварительно стабилизированной  $ZrO_2$  несколько выше.

Установлено, что с увеличением количества стабилизирующей добавки увеличивается энергия активации ползучести.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Каллига. Литье циркониевых огнеупорных изделий. М., «Металлургия», 1964.
2. Л. А. Люцарева. Автореферат канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.
3. И. М. Демонис, Г. П. Каллига. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 50, 185 (1966).
4. Э. К. Келер, Н. А. Година. ДАН СССР, 103, 247 (1955).
5. Alan a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 49, 334 (1966).
6. О. М. Маргулис. Сб. тр. УНИИО, вып. 4, 50 (1960).
7. Д. Н. Полубояринов, Е. Я. Шапиро, В. С. Бакунов, Ф. А. Акопов. Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер., 2, № 2 (1966).
8. В. С. Бакунов. Автореферат канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
9. W. L. Barmore a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 499 (1965).
10. Д. Мак-Лин. Границы зерен в металлах. М., ИЛ, 1960.

Д. Б. МИНЬКОВ, Я. И. ГРОМОВ

(Подольский завод огнеупорных изделий)

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ПРЕССОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ БРУСЬЕВ ИЗ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАСС НА ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ПРЕССАХ**

На Подольском заводе огнеупорных изделий брусья (блоки) изготавливают на гидравлических прессах усилием 1000 и 5000 Т [1, 2].

Для выпуска блоков из мелкозернистых масс на заводе установили 1500-Т гидравлический пресс с полностью механизированными засыпкой и взвешиванием массы, прессованием и съемом сырца.

Технологические параметры производства блоков из мелкозернистых масс приведены в табл. 1, режимы сушки и обжига изделий показаны на рис. 1.

Важными факторами, определяющими успешное решение вопросов технологии производства, являются одинаковая влажность во всех точках изделия, равномерный зерновой состав и оптимальный цикл прессования. Рациональное сочетание этих факторов необходимо для предотвращения в изделиях перепрессовочных трещин.

Постоянство зернового состава сырца, изготовленного на 1000-Т прессе, обеспечивалось ранее протиркой массы после бегунов через сито с ячейками размером 5 мм и двукратным ее перемешиванием [1].

При конструировании оснастки пресса усилием 1500 Т разработали и затем испытали три варианта подготовки и засыпки массы в прессформу<sup>20</sup>.

---

<sup>20</sup> В работе принимали участие В. Ф. Лосев, А. П. Беззубиков, В. Ф. Моисеев, Б. В. Пархаев, М. Н. Сафронова, Л. И. Харченко, Т. В. Маликова, А. С. Юдина, Н. Д. Харламова.

Таблица 1

Технологические параметры производства блоков  
из мелкозернистых масс

Показатели	Блоки	
	каолиновые	высокоглиноземистые
Содержание в массе, %:		
отощителя	80	85
связки (глина Ч1)	20	15
Водопоглощение отощителя, %	3	1,5
Содержание в массе, %, фракций, мм:		
1-2	$\leq 12$	$\leq 2$
1-0,5	13	20
< 0,5	75	78
в том числе < 0,088	$55 \pm 2$	$60 \pm 2$
Влажность массы, %	4,5-5	
Размеры сырца, мм:		
длина и ширина сверху	512×409	
длина и ширина снизу	509×406	
высота	254-257	
Кажущаяся плотность сырца, г/см <sup>3</sup>	2,30-2,32	$\geq 2,70$
Вес сырца, кг	125	145
Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	400-450	600-750

По первому варианту масса, приготовленная на бегунах ЗМ-3, переносным кубелем загружалась в бункер, откуда шнеком подавалась в тарельчатый питатель с протирочным ситом, установленным над весовым дозатором. Дозатор со взвешенной порцией массы гидроприводом каретки устанавливался над прессформой. Через секторный затвор масса высыпалась в форму.

Такой комплекс обеспечивал механизированную загрузку массы, точность взвешивания до  $\pm 0,5$  кг, но оказался непригодным к эксплуатации главным образом из-за расфракционирования массы,

смешения разных замесов в одном изделии, попадания высохших остатков массы в сырец. Это приводило к растрескиванию сырца.

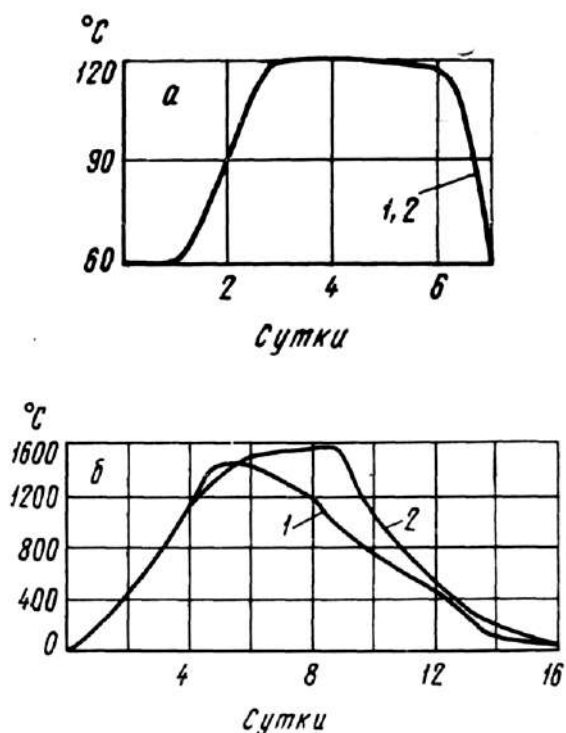


Рис. 1. Режимы сушки (а) и обжига (б) каолиновых (1) и высокоглиноземистых (2) блоков

Расфракционирование было обусловлено образованием конуса массы в весовом дозаторе, что вызывало скатывание крупных зерен к периферии и концентрацию мелких зерен в середине дозатора. С целью устранения этих недостатков была разработана другая конструкция, изготовлен дозатор, состоящий из бункера для засыпки массы, двухвального смесителя, протирачного сита и установленного под ним весового дозатора. Полагали, что масса в дозаторе не образует конуса. Однако испытания установки показали, что и такая конструкция не устраняла имевшихся у первого варианта недостатков.

В связи с этим была сконструирована, изготовлена и смонтирована новая установка для питания пресса массой (рис. 2). Она состоит из

бункера с выходным патрубком диам. 100 мм, на который надет гибкий шланг из фильтросукна.

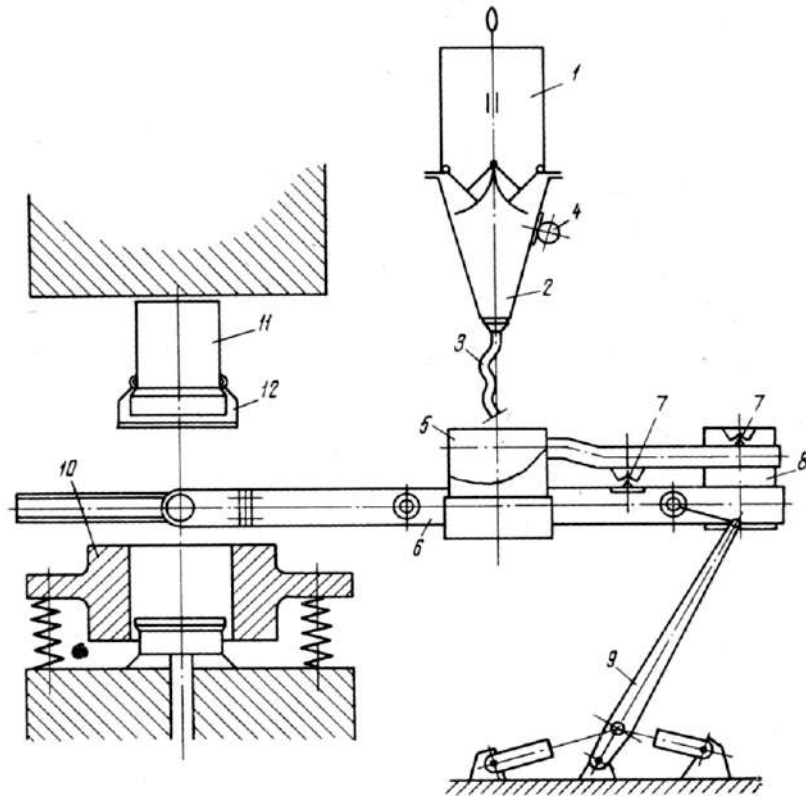


Рис. 2. Засыпка массы в прессформу:

1 – переносной самораскрывающийся кубель; 2 – бункер; 3 – гибкий шланг; 4 – вибратор; 5 – весовой дозатор; 6 – рама каретки; 7 – призмы; 8 – контейнер; 9 – привод каретки дозатора; 10 – прессформа; 11 – верхний штемпель; 12 – вакуум-камера

Прессовщик засыпает массу в весовой дозатор, направляя свободный конец шланга в то место, в которое необходимо подать массу, чтобы она ложилась равномерным слоем. В зависимости от количества массы в дозаторе длина шланга меняется таким образом, чтобы расстояние от его конца до поверхности массы было постоянным и равным 50 – 100 мм. Включая вибратор, установленный на бункере, прессовщик может устранить зависание массы. Новая конструкция позволила в большей мере, чем предыдущие, избежать

расфракционирования и обеспечила возможность переработки каждого замеса в отдельности, исключая прессование одного бруса из масс различной влажности. Для оценки влияния неравномерной влажности массы в сырце были приготовлены две массы влажностью 4,5 и 5,0 %. Из них спрессовали изделия, засыпая в форму по половине навески каждой массы. После 2 – 3-х выдержки в цехе в сырце появлялись трещины на границе масс различной влажности. При помощи вибратора можно удалять из бункера всю массу, что исключает возможность попадания высохшей массы в изделия.

В табл. 2 приведено содержание фракций в сырце при работе установок описанных конструкций. Места отбора проб массы показаны на рис. 3.

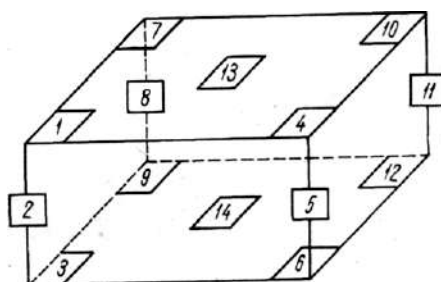


Рис. 3. Места отбора проб массы:

1 – 14 – номера проб

Зерновой состав сырца при работе на устройствах первых двух конструкций был менее равномерный, чем при работе на устройствах третьей конструкции.

Результаты экспериментов сведены в табл. 3.

Прессование крупногабаритных изделий из трехкомпонентных порошковых масс, в особенности из масс с большим содержанием тонкомолотых фракций, связано с удалением из формы большого количества воздуха со значительной протяженностью пути следования



из внутренних слоев материала. Запрессованный воздух обуславливает появление перепрессовочных трещин [3, 4].

Таблица 2

Содержание, %, фракций, мм, в сырце\*

Номер пробы (см. рис. 3)	Первая конструкция			Вторая конструкция			Третья конструкция		
	>1	1 - 0,5	<0,088	>1	1 - 0,5	<0,088	>1	1 - 0,5	<0,088
1	7,6	8,5	75,1	6,2	14,5	59,5	8,5	18,0	54,4
2	13,3	13,8	62,8	6,2	16,8	56,4	10,6	18,7	52,7
3	11,8	11,8	66,3	6,1	16,7	56,0	10,8	18,7	52,8
4	8,7	13,0	64,8	6,4	16,1	56,5	9,0	17,4	54,6
5	6,9	14,7	61,4	4,9	18,6	54,6	11,1	18,7	52,6
6	11,8	13,5	63,0	17,1	15,7	53,3	10,0	19,4	52,6
7	11,3	12,6	68,0	10,1	9,2	67,5	8,6	17,3	54,6
8	8,7	14,8	61,3	15,2	13,6	59,5	11,1	18,4	52,9
9	9,4	12,8	63,6	13,7	9,4	54,8	9,7	19,3	53,0
10	8,0	14,7	61,0	14,7	7,9	58,4	9,6	17,0	53,9
11	10,9	14,7	61,3	13,7	8,4	65,9	11,1	18,6	52,6
12	8,2	14,8	61,7	11,3	17,9	54,3	11,0	18,1	53,4
13	7,5	11,2	67,9	8,4	14,6	59,5	9,5	17,7	54,3
14	6,7	19,8	55,3	4,6	16,9	49,0	10,1	17,8	53,8
Максимальное расхождение	6,6	11,3	19,8	11,1	10,7	18,5	2,6	2,4	2,0

\* Содержание фракций для дозатора второй конструкции определили при прессовании каолиновой массы.

Удаление воздуха из глубинных слоев массы в форме при двустороннем прессовании затрудняется тем, что при большом абсолютном значении осадки (17 – 18 см) у верхней и нижней поверхностей сырца образуются плотные, труднопроницаемые для воздуха слои при значительном отставании уплотнения в средних слоях.

Устройство для вакуумирования массы в форме при прессовании разрабатывалось на Подольском заводе огнеупорных изделий одновременно с проектированием приспособления для устранения расфракционирования массы.

Таблица 3

Максимальные расхождения в зерновом составе, % (абс.)\*

Конструкция	В массе			В сырце*		
	Фракция, мм					
	>1	1-0,5	<0,008	>1	1-0,5	<0,088
1	<u>3,5</u>	<u>6,4</u>	<u>12,2</u>	<u>6,6</u>	<u>11,3</u>	<u>19,8</u>
	2,0	2,2	3,75	2,06	2,38	4,5
2	<u>6,8</u>	<u>8,4</u>	<u>12,2</u>	<u>11,1</u>	<u>10,7</u>	<u>18,5</u>
	2,2	3,05	4,5	4,3	3,75	5,4
3	<u>3,5</u>	<u>1,5</u>	<u>1,0</u>	<u>2,6</u>	<u>2,4</u>	<u>2,0</u>
	1,67	1,05	1,55	0,93	0,73	0,92

\* В числителе – максимальные расхождения, % (по каждому опытному брусу), в знаменателе – среднеквадратичные расхождения, % (для массы – рассчитаны по всем двенадцати значениям из трех опытов).

Брус размерами в обожженном виде  $500 \times 400 \times 250$  мм изготавливали на гидравлическом прессе усилием 1000 Т. Продолжительность отдельных стадий и давление прессования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Цикл прессования бруса на гидравлическом 1000-Т прессе

Степень	Давление, ат	Продолжительность прессования, сек
I	50	150
II	100	60
III	150	60
IV	200	60
V	250	60
Вспомогательные операции		60

При оборудовании пресса усилием 1500 Т на заводе было разработано и внедрено устройство для вакуумирования массы в прессформе (рис. 4).

Вакуум-камера установки закреплена на круглом верхнем выдвижном штемпеле. При верхнем положении этого штемпеля рамка вакуум-камеры опирается на заплечики штемпеля.

При опускании штемпеля нижняя рамка вакуум-камеры с резиновой прокладкой первой достигает плоскости прессформы и замыкает пространство прессформы.

В пазах нижнего штемпеля по периметру установлено резиновое кольцо, которое замыкает пространство прессформы снизу.

Разрежение в системе создается вакуум-насосом ВН-12 производительностью  $12 \text{ м}^3/\text{ч}$  и достигает в пресс-форме  $500 \text{ мм рт. ст.}$  Трубопровод вакуум-системы соединен с вакуум-камерой гибким шлангом.

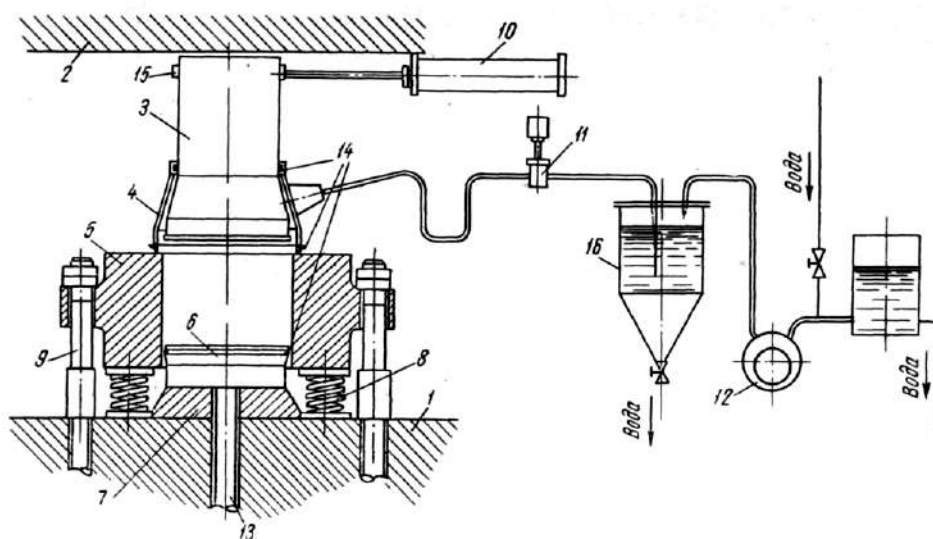


Рис. 3. Установка для вакуумирования массы в прессформе:

1 – основание пресса; 2 – верхняя траверса; 3 – верхний выдвижной штемпель; 4 – вакуум-камера; 5 – плавающая прессформа; 6 – нижний штемпель; 7 – плита; 8 – пружины; 9 – соединительные тяги; 10 – пневмопривод верхнего штемпеля; 11 – управляемый дроссель; 12 – вакуум-насос ВН-12; 13 – штанга выталкивателя; 14 – уплотнения; 15 – направляющие верхнего штемпеля; 16 – фильтр

Для предотвращения уноса массы из прессформы, который ранее составлял 5 – 8 кг, материал предварительно уплотняется опусканием верхнего штампера при отключенном вакуум-насосе.

Вместо многоступенчатого прессования без вакуумирования применено двухступенчатое прессование с вакуумированием. Это привело к сокращению продолжительности цикла прессования в два раза без ухудшения качественных показателей сырца и уменьшению брака по перепрессовочным трещинам в три – четыре раза.

Подобное сокращение продолжительности цикла прессования для таких изделий без вакуумирования невозможно, так как оно приводит к браку: спрессованные изделия при снятии давления раскалываются по горизонтальным слоям. На основании литературных данных [4] можно предполагать, что с углублением вакуума достижимо дальнейшее сокращение цикла прессования.

### **Выводы**

Прессование крупногабаритных высокоплотных изделий из порошкообразных алюмосиликатных масс имеет ряд специфических особенностей, которые необходимо учитывать при выборе конструктивных и технологических режимов.

Большие объемы прессуемых изделий вызывают необходимость и одновременно дают возможность применения весовой дозировки массы для каждого сырца.

Найдено решение для резкого снижения расфракционирования массы при засыпке в прессформу и устранения неравномерной влажности.

Применение вакуумирования массы в прессформе позволяет сократить продолжительность цикла прессования путем перехода от многоступенчатого к двухступенчатому сжатию.

На разработанной установке достигается устойчивое разрежение до 500 мм рт. ст.

Для дальнейшего сокращения цикла прессования данного типа изделий представляется весьма желательным увеличение глубины вакуума.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рутман Д. С. и др. Огнеупоры, 1958, № 3, с. 106.
2. Рутман Д. С. и др. Огнеупоры, 1961, № 8, с. 345.
3. Кондрашов Ф. В. и Попильский Р. Я. Стекло и керамика, 1964, № 1, с. 17.
4. Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. В. Прессование керамических порошков. Изд-во «Металлургия», 1968, с. 205 – 258.

Н. Н. Устюжанина, Р. Я. Попильский

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКАЕМОСТИ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

Задача изготовления высокоогнеупорной окисной керамики на основе особо чистых материалов с целью ее использования в некоторых областях современной техники вызывает в настоящее время значительный интерес исследователей. Опубликованы данные об особо благоприятном поведении при спекании и повышенных технических свойствах керамики из спектрально чистой MgO [1, 2]. Имеются указания о влиянии малых примесей на электропроводность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, об их отрицательном влиянии на диэлектрические потери [3 – 6], на коррозионную устойчивость по отношению к парам цезия [7] и т. д.

В связи с этим поставлена работа, в задачи которой входило максимальное устранение всех «технологических» загрязнений при использовании особо чистой исходной окиси алюминия, изучение спекаемости, микроструктуры и технических свойств высокочистой корундовой керамики. Представлялось также целесообразным установить особенности действия некоторых распространенных добавок.

В настоящей статье освещается лабораторная технология, обеспечившая минимальное загрязнение исходного материала особой чистоты, и приводятся результаты изучения его спекаемости. Исходным материалом для исследования служила окись алюминия особой чистоты (Al<sub>2</sub>O<sub>3оч</sub>), полученная в ИРЕА из алюмоаммонийных квасцов. Общая сумма примесей (Ga, Ca, Mg, Mn, Cu, Na, Sn, Pb, Ag) в материале не

превышала  $5 \cdot 10^{-4} \%$ \*. Характер ее рентгенограммы (имеются лишь слабые пики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) соответствует в основном аморфному состоянию вещества, что связано с низкой температурой прокаливания ( $1000 - 1100^\circ \text{C}$ ).

При обжиге ( $1200$  и  $1500^\circ \text{C}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha$ -форму, причем интенсивность пиков больше у высокообожженного материала. Термическая обработка при  $1500^\circ \text{C}$  способствовала упрочнению агрегатов кристаллов, их размеры достигали  $80 - 100 \text{ мк}$ .

Обожженный при  $1500^\circ \text{C}$  материал размалывался в сухом состоянии в корундовой мельнице мелющими телами из окиси алюминия особой чистоты в течение  $60 \text{ ч}$  до удельной поверхности  $2,36 \text{ м}^2/\text{г}$ , определенной по методу низкотемпературной адсорбции азота. После обжига при  $1200^\circ \text{C}$  окись алюминия имела удельную поверхность  $10,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ; предварительными опытами была установлена неэффективность ее помола и хорошая спекаемость в немолотом состоянии.

Массы готовились двукратным протираем через капроновое сито (отв.  $0,5 \text{ мк}$ ) из порошков, увлажненных  $5\%$ -ным раствором поливинилового спирта, приготовленным на дважды перегнанной дистиллированной воде. Добавка  $\text{MgO}$  вводилась в виде раствора соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.).

Образцы – цилиндры диаметром  $8$  и  $16 \text{ мм}$  и высотой  $16 \text{ мм}$  – прессовались при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  в металлических формах, облицованных органическим стеклом. Следует отметить весьма неблагоприятные прессовочные свойства рыхлого порошка, обожженного при  $1200^\circ \text{C}$  (высокий коэффициент сжатия, трудность выталкивания прессовок и их склонность к расслаиванию). Для сравнения готовились образцы из обычной производственной массы на

---

\* Спектральный анализ выполнен в ИРЕА методом полого катода.

основе технического глинозема Г-00 (температура обжига 1500 – 1550° С, мокрый помол до удельной поверхности 3 – 4 м<sup>2</sup>/г, кислотная отмывка).

Таблица 1

Показатели плотности прессовок и обожженных образцов

Характеристики массы	Относительная плотность прессовок, %	Температура обжига, °С	Объемная усадка, %	Относительная плотность, %	Открытая пористость, %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Г-00 (производственная масса)	57,7	1850	40,7	95,8	0,0
	57,7	1750	40,7	95,8	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>зосч</sub> , обожженная при 1500°, молотая 60 ч.	58,5	1850	39,8	95,0	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>зосч</sub> , обожженная при 1200°	43,3	1850	57,0	97,8	0,0
	43,3	1600	56,4	95,0	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Г-00 (производственная масса) + 0,3 % MgO	58,5	1850	41,8	99,3	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>зосч</sub> , обожженная при 1500°, молотая 60 ч. + 0,3 % MgO	58,5	1850	40,5	96,7	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>зосч</sub> , обожженная при 1200° + 0,3 % MgO	42,2	1850	59,0	99,8	0,0

Примечание: Теоретическая плотность окиси алюминия принята равной 4,00.

После предварительного обжига при 1200° С с целью удаления связки и разложения сульфата магния, образцы обжигались в вакуумной печи при 1850° С с выдержкой 2 ч. Скорость подъема температуры до



1200° С составляла 400 град/час, от 1200° С до максимальной – 150 град/час. Некоторые массы обжигались в горне при 1600 и 1750° С. Данные по плотности прессовок и результатам обжига приведены в табл. 1.

Относительная плотность образцов из  $Al_2O_{3ocч}$  после обжига при 1850° С была несколько меньше, чем из технического глинозема, наибольшую плотность имели образцы из активной  $Al_2O_{3ocч}$ , предварительно обожженной при 1200° С. Аналогичное соотношение показателей плотности наблюдается и для более плотных образцов, полученных с добавками MgO.

Образцы из активной  $Al_2O_{3ocч}$  имеют пониженную температуру спекания (1600° С), при которой обычная корундовая керамика далеко не достигает спекшегося состояния. Необходимо отметить большую усадку активного материала.

Спектральный анализ обожженных образцов показал содержание отдельных примесей в них не выше  $1 \cdot 10^{-3}$  %, общее содержание примесей (Fe, Si, Mg, Ni, Cr, Ca и др.) –  $4 \cdot 10^{-3}$  %. Это свидетельствует о незначительном загрязнении материала при его переработке.

Исследование кинетики спекания проводилось в изотермических условиях в течение 6 – 10 ч в вакуумной печи при температурах 1320 – 1660° С. Усадка измерялась механическим индикатором на образцах  $d = 8$  мм,  $h = 15$  мм, предварительно прокаленных на воздухе при 1200° С для удаления связки. Время прогрева образцов до температуры изотермической выдержки – до 10 мин.

Полученные экспериментальные данные усадки во времени в координатах  $lg \frac{\partial l}{l} - lgt$  давали линейную зависимость (рис. 1). Тангенс угла наклона к оси  $lgt$  для  $Al_2O_{3ocч}$ , обожженной при температуре 1500° С, составлял 1/2; для технического глинозема –  $\sim 2/5$ ; для  $Al_2O_{3ocч}$

активной он не был постоянным и изменялся в пределах  $1/5 - 3/5$  (в зависимости от режима испытания) (табл. 2). Такие же результаты были получены в случае изучения кинетики спекания при ступенчатом нагреве (рис. 2).

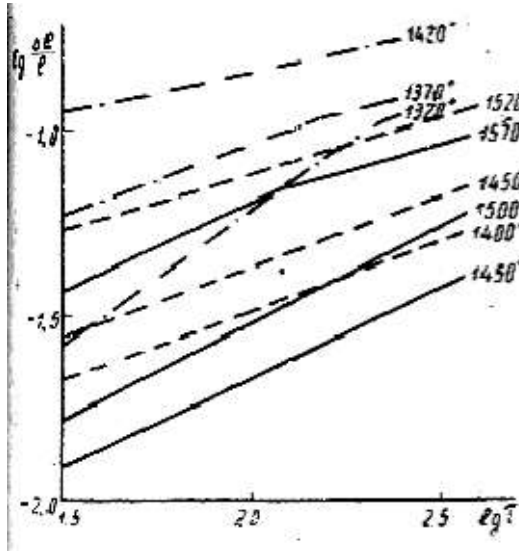


Рис. 1. Кинетика усадки образцов при различных температурах изотермического спекания: —  $Al_2O_{3осч}$ , обожженная  $1500^\circ$ ; - - - технический глинозем Г-00; - · - · -  $Al_2O_{3осч}$ , обожженная на  $1200^\circ$

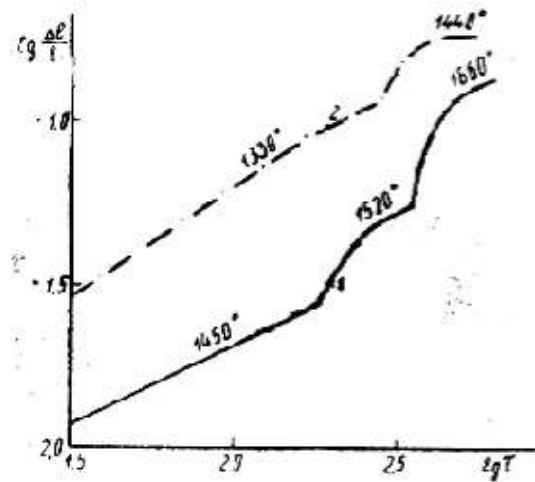


Рис. 2. Кинетика усадки образцов при спекании с изотермическими ступенями: 1 —  $Al_2O_{3осч}$ , обожженная при  $1500^\circ$ ; 2 — при  $1200^\circ$

Энергия активации спекания особо чистой окиси, рассчитанная из графиков изотермической усадки, составляет  $84 - 85$  ккал/моль и  $62 - 67$  ккал/моль — в случае экспериментов со ступенчатым нагревом и не отличается от энергии активации спекания технического глинозема, определенной в данной работе, но меньше, чем в работах [8 — 11], Энергия активации спекания активной окиси не может быть правильно вычислена вследствие непараллельности линейных изотермических участков.

Некоторые параметры процесса спекания

Материал	Энергия активации, ккал/моль		Значение показателя $n$ в уравнении $\frac{\Delta l}{l} = k\tau^n$
	Изотермическая выдержка в отдельных опытах	Опыт с изотермическим и ступнями	
Технический глинозем	85	52	~0,4
Особо чистая $Al_2O_3$ , обожженная при 1500°	84	60-67	0,5
Особо чистая $Al_2O_3$ , обожженная при 1200°	-	29-60	0,2-0,6

Таким образом, высокоактивное состояние исходного материала нарушает известные [12] закономерности термической активации процесса спекания. Условно выполненные подсчеты показали значения энергии активации не постоянные и, в общем, значительно меньшие.

При этом соответствующие изотермы активной окиси располагаются на графиках значительно выше таковых для неактивной окиси и технического глинозема.

### Выводы

1. Отработана лабораторная технология получения спеченных образцов корундовой керамики из исходного материала особой чистоты, обеспечивающая незначительную степень загрязнения материала: общая сумма примесей в обожженной керамике составляет  $< 0,01$  %.

2. Переход к использованию особо чистого исходного материала не приводит к существенным изменениям температуры спекания и энергии активации процесса по сравнению с материалом технической чистоты. Значительная интенсификация процесса спекания особо чистого материала и снижение энергии активации имеют место лишь в

случае его использования в высокоактивном состоянии при пониженных температурах предварительной термообработки.

3. Введение добавок MgO (0,3 %) оказывает в общем аналогичное влияние на повышение степени спекания (относительной плотности) сравниваемых материалов, отличающихся по своей чистоте и активности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, В. К. Яновский. ЖПХ, 37, 1247 (1964).
2. П. П. Будников, Т. Н. Кешишян, В. К. Яновский. ДАН СССР, 138, 365 (1964).
3. J. Cohen. Amer. Ceram. Soc. Bull., 38 (9), 441 (1959).
4. J. Pappis, W. D. Kingery. J. Amer. Ceram. Soc., 49, 454 (1966).
5. Э. В. Дегтярева. Изв АН СССР. Неорганические материалы, 2, 2058 (1966).
6. А. Р. Шульман. ЖТФ, 10, вып. 14, 15 (1940).
7. J. K. Higgins. Trans. Brit. Ceram. Soc., № 12, 65, 643 (1966).
8. R. L Coble. J. Amer. Ceram. Soc., 41, 55 (1958).
9. Э. В. Дегтярева, И. С. Кайнарский. ДАН СССР, 156, 937 (1964).
10. И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, С. Б. Тоценко. Сб. трудов УНИИО, вып. 8, 9 (1965).
11. С. А. Bruch. Amer. Ceram. Soc. Bull., 48, 792 (1962).
12. Б. Я. Пинес. Успехи физических наук, 52, 507 (1954).

Л. М. Демиденко, В. К. Воробьев, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКИСНОЙ КЕРАМИКИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Разработана и изготовлена установка для измерения электросопротивления окисной керамики на постоянном токе в диапазоне  $10^0 - 10^{14}$  ом и переменном – в диапазоне  $10^0 - 10^7$  ом в интервале температур  $20 - 2000^\circ \text{C}$  в вакууме и  $20 - 1500^\circ \text{C}$  на воздухе. В установке предусмотрена автоматическая регистрация как получаемых данных, так и режима нагрева.

Принципиальная схема измерения и устройство измерительной ячейки показаны на рис. 1 и 2. Метод измерения состоит в сравнении измеряемого сопротивления  $R_x$  с известным сопротивлением  $R_0$  по падению напряжения на них при последовательном соединении ( $V_x$  и  $V_0$  – соответственно)

$$R_x = R_0 \frac{V_x}{V_0}.$$

Для уменьшения влияния приэлектродной поляризации в случае наложения постоянного поля измерения проводятся при импульсах тока продолжительностью в 3,0 сек. Промежуток между двумя импульсами может регулироваться в пределах 3,0 – 18 сек. Регистрация измеряемых величин производится автоматически с помощью многоточечного электронного потенциометра. В установке использовано стандартное оборудование и применена простая схема автоматизации процесса измерения.

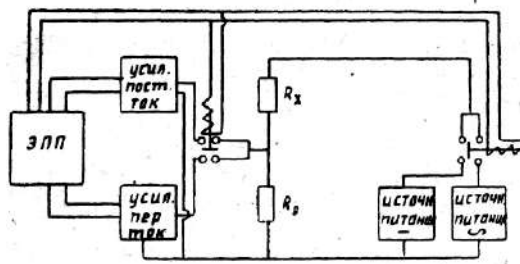


Рис. 1.

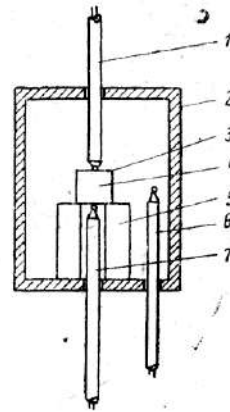


Рис. 2.

Рис. 1. Принципиальная схема измерения

Рис. 2. Схема двухточечной измерительной ячейки: 1 – верхний зонд – термопара; 2 – муфель из  $\text{BeO}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 3 – прокладка из молибдена; 4 – образец; 5 – подставка из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{BeO}$ ); 6 – контрольная термопара; 7 – нижний зонд – термопара

Измерительная ячейка помещена в вакуумную печь с вольфрамовым или молибденовым нагревателем (рис. 2); для измерений на воздухе использована силитовая печь. Вакуумная система позволяет достичь разрежения  $10^5$  мм рт. ст.; измерения могут производиться также и в среде инертных газов. Температура измеряется термопарой, предусмотрен контроль температуры образца оптическим пирометром. Регулирование температуры осуществляется при помощи управляемого магнитного усилителя. Проводимость может замеряться как в статическом, так и в динамическом температурных режимах. Термопары используются для подсоединения образца к измерительной цепи и одновременно могут служить для контроля перепада температуры по высоте образца. Элементы термопары изолированы друг от друга двухканальной соломкой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{BeO}$ . Для уменьшения влияния термоэлектронной эмиссии при высоких температурах количество

электродов было сведено к минимуму и использован двухконтактный метод измерения проводимости. На образцы наносится электропроводящий слой из молибдена или платины путем вжигания пасты. Контакты имеют конфигурацию металлизированной части образца и прижимаются к нему пружинами. В ходе исследования было установлено, что металлизированный слой сохранялся до наивысших температур измерения, обеспечивая надежный контакт. Измерение проводимости зондовым методом показало, что контактное сопротивление не может внести заметную погрешность в измеряемую величину в вакууме с молибденовой металлизацией при сопротивлении образца более 1 *ом* (рис. 3); на воздухе – более 10 *ом*. При измерении же высокотемпературной проводимости на воздухе с сопротивлением до 1 *ом* было использовано четырехзондовое включение образца в измерительную цепь.

Значительное расстояние между электродами и другими элементами конструкции, небольшое напряжение питания образца позволяют уменьшить термоэлектронную эмиссию при высоких температурах. Сопротивление межэлектродного пространства (т. е. сопротивление вакуума между электродами) выше во всем измеряемом температурном интервале, чем сопротивление исследуемых материалов (рис. 4). При измерении сопротивлений более  $10^5$  *ом* образец находится под напряжением 100 *в*, при меньших сопротивлениях – 1 *в*. Ввиду того, что при низких частотах еще имеют место поляризационные процессы на границе контакта металл – изолятор, а при высоких частотах возможно шунтирование активного сопротивления емкостным, измерения производили при частотах переменного тока 100 – 1000 *гц*. Предусмотрена также возможность измерения на частотах до  $10^5$  *гц*. Суммарная погрешность измерения является величиной переменной и составляет 5 – 15 %.

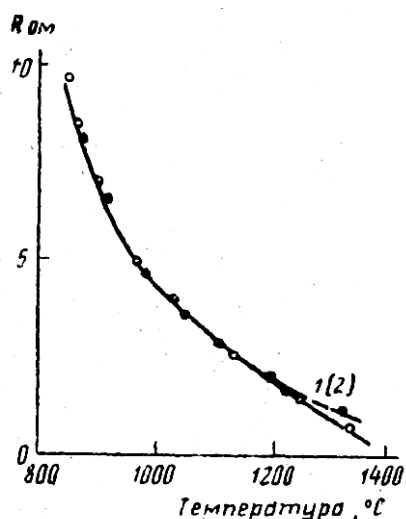


Рис. 3. Влияние контактного сопротивления на проводимость 92 % мол.  $ZrO_2$  – 8 % мол.  $Y_2O_3$  в вакууме (1000 гц): 1 – двухточечный метод; 2 – четырехзондовый метод

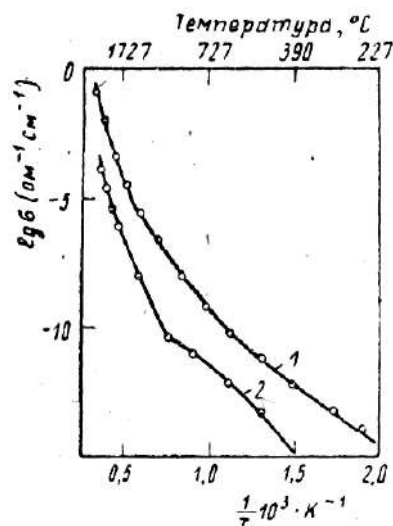


Рис. 4. Ход кривой проводимости  $Al_2O_3$  в вакууме. 1 –  $Al_2O_3$ ; 2 – межэлектродное пространство (без образца) постоянный ток (импульс 3 сек)

Исследование электропроводности было проведено на образцах керамики из окислов технической чистоты, обычно используемой в технике. В настоящем сообщении приводятся значения проводимости  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , стабилизированной различными окислами. Подготовку масс осуществляли по схемам, обычно принятым в керамической технологии.

Общее количество примесей в образцах из  $Al_2O_3$  составляло 0,1 – 0,2 %, а в образцах на основе твердых растворов  $ZrO_2$  – около 1 %. Образцы изготавливали методом полусухого прессования при давлении  $500 \text{ кг/см}^2$  с последующим спеканием. Характеристика некоторых свойств образцов дана в таблице.

Как показали исследования, на образцах с охранной системой и без нее после предварительной термической обработки при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,



измеряемая величина близка к объемной проводимости образца, по-видимому, за счет удаления адсорбированных газов, паров воды и других загрязнений с поверхности образца (рис. 5).

Материал*	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Истинная пористость, %	Размер кристаллов, мкм		
				Мин.	Мак.	преобладающий
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83	0,00	4,0	10	35	20
ZrO <sub>2</sub> + 8 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,49	0,00	5,6	1	3	2-3
ZrO <sub>2</sub> + 10 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44	0,00	5,9	1	3	2-3
ZrO <sub>2</sub> + 9 мол. % Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	0,11	6,1	1	5	3-5
ZrO <sub>2</sub> + 12 мол. % Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,20	0,04	6,0	7	15	10

\* Образцы из ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были предоставлены И. М. Демонисом [1], ZrO<sub>2</sub> + Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Л. Н. Поповой [2]. Измерения проводили на цилиндрических образцах диаметром и высотой 12-15 мм.

Полученные данные приведены на рис. 3 – 6. Найдено, что результаты для двух параллельных образцов практически совпадают. Расхождения в значениях сопротивления при подъеме и снижении температур находятся в пределах ошибки измерений. Величины проводимости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на постоянном токе с импульсом 3,0 сек и переменном практически совпадают. Это объясняется тем, что процесс приэлектродной поляризации на постоянном токе с импульсом 3,0 сек не успевает развиваться и спадание тока мало. В случае твердых растворов ZrO<sub>2</sub> это различие между значениями сопротивления постоянному и переменному токам существенно (рис. 6) и незначительно изменяется с температурой.

Следует заметить, что процесс приэлектродной поляризации на воздухе для керамики из ZrO<sub>2</sub> носит иной характер. Это связано, по-

видимому, с различной скоростью обмена зарядами между кислородом газовой фазы и электродом, с одной стороны, и кислородом решетки и электродом – с другой.

Результаты аналогичных исследований проводимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и твердых растворов  $\text{ZrO}_2$  в вакууме [3 – 5] достаточно близки к полученным (рис. 4 – 6).

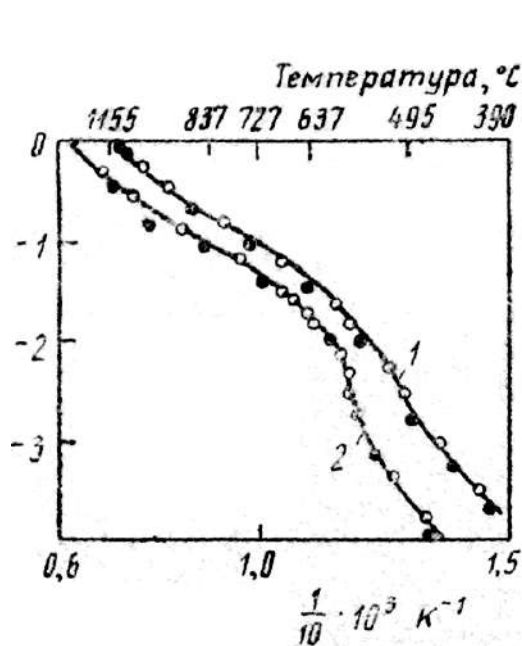


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ ; переменный ток 1000  $\mu\text{ц}$  в вакууме. Количество  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , мол. %: 1 – 9; 2 – 12. ● – с охранной системой (трехточечный метод); ○ – двухточечный метод

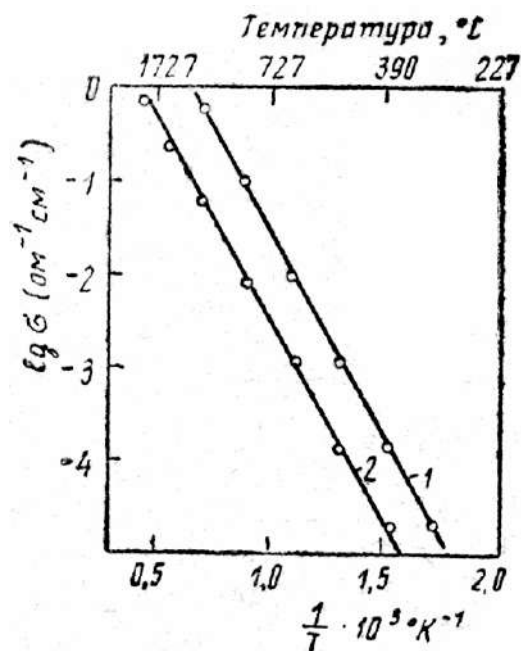


Рис. 6. Электропроводность состава 90 мол. %  $\text{ZrO}_2 - 10$  мол.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в вакууме (1000  $\mu\text{ц}$ ): 1 – переменный ток; 2 – постоянный ток (импульс 3,0 сек)

На кривых зависимости  $\lg\sigma - 1/T$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 640 и 1400° С имеются перегибы. Излом при 640 °С, вероятно, связан с температурой перехода от примесной проводимости к смешанной, а при 1400° С – к

собственной. Сопротивление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием примесей – 0,1 % при  $1900^\circ\text{C}$  – около  $10^2 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Твердые растворы  $\text{ZrO}_2$  по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют высокую проводимость уже при умеренных температурах. Так, проводимость твердого раствора  $\text{ZrO}_2$  с 8 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $1000^\circ\text{C}$  в вакууме равна  $0,2 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , а с 9 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  –  $0,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при этих же условиях.

В широкой области температур ( $600 - 1150^\circ\text{C}$ ) твердые растворы с 9 и 12 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  обнаруживают отклонение от уравнения Аррениуса, что, очевидно, связано с фазовыми переходами (рис. 5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Демонис. Высокоогнеупорные материалы. Металлургия, 1965.
2. Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, Д. Н. Полубояринов, В. С. Бакунов, Р. Я. Попильский. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 59, 150 (1969).
3. А. М. Антони. Тр. симпозиума 1964 г. по МГД генераторам, Изд. АН СССР, 1961.
4. J. Pappis, W. D. Kingery, J Amer.Cer. Soc., 44, 9, 459 (1961).
5. Н. Н. Mobius, Zeitschr. f. Chem., 5, 11, 431 (1965).

Л. М. Демиденко, И. М. Демонис, В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский

## **ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $ZrO_2 - CaO$ И $ZrO_2 - Y_2O_3$**

Керамика на основе стабилизированной  $ZrO_2$  находит широкое применение в новых областях энергетики. Наиболее важным свойством циркониевой керамики для применения ее в этой области является электропроводность [1 – 5]. Следует отметить, что при большом количестве работ по изучению проводимости циркониевой керамики систематических исследований в широком диапазоне температур производилось явно недостаточно, данные отдельных авторов часто несопоставимы; мало изучены явления изменения ее проводимости после высокотемпературной обработки.

В силу высокой чувствительности электропроводности циркониевой керамики к ее структуре величина проводимости и ее температурный ход существенно зависят как от условий испытаний, так и от условий стабилизации (вид и количество стабилизатора, способ его введения и т. д. [1 – 13]).

В настоящей работе приводятся данные по проводимости керамики на основе  $ZrO_2$ , стабилизированной  $CaO$  и  $Y_2O_3$ , в зависимости от следующих факторов: газовая среда испытаний (воздух, вакуум); чистота исходного материала; содержание стабилизирующего окисла; способ стабилизации (предварительная или совмещенная с обжигом стабилизация); степень устойчивости при длительной термической обработке (дестабилизации).

В качестве исходных были выбраны следующие материалы: двуокись циркония – «техническая» (97 %  $ZrO_2 + HfO_2$ ), «чистая» (99 %

ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>) и «особо чистая» (99,5 % ZrO<sub>2</sub>); CaCO<sub>3</sub> химической чистоты; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки Y-1. Технология подготовки материалов и изготовления образцов описана в [12]. Обжиг отпрессованных образцов производился в пламенной печи при 1730° С с выдержкой 2 ч. Характеристика некоторых свойств образцов дана в таблице.

Измерения электропроводности производились в вакууме и на воздухе в интервале 20 – 1600° С\* на переменном токе частотой 1000 *гц*. Погрешность измерения сопротивлений 10<sup>0</sup> – 10<sup>7</sup> *ом* составляла до 5 % и > 10<sup>7</sup> – до 7 %. Образцами служили цилиндры *d* 10 – 15 *мм* и *h* 10 – 15 *мм* с металлизацией (Pt или Mo) торцевых поверхностей: Измерения проводились как в статическом, так и в динамическом температурном режимах при подъеме и снижении температуры.

При сравнении результатов, полученных в вакууме и на воздухе, можно отметить, что при одинаковой температуре проводимость материала в вакууме выше, что объясняется, вероятно, некоторой нестехиометрией по кислороду (рис. 1). Энергия активации процесса при этом не изменяется (одинаковый наклон прямых в координатах  $\lg \sigma - 1/T$ ). Зависимости, аналогичные представленным на рис. 1, получены для всех исследованных материалов.

Увеличение содержания примесей в исходном сырье ведет к уменьшению величины проводимости материала при данной температуре (рис. 2). При использовании ZrO<sub>2</sub> марки «чистая» и «особо чистая», различающихся в основном содержанием HfO<sub>2</sub>, проводимость, как и по данным [14], не меняется. Энергия активации процесса практически не зависит от содержания примесей.

---

\* На рисунках (кроме рис. 1) приведены данные, полученные в вакууме.

№ массы *	Чистота материала	Способ стабилизации	Количество стабилизированного окисла, мол. %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Преобладающий размер зерен, мк	Количество моноклинной ZrO <sub>2</sub> , %	
						До термообработки	После нагрева при 1200 °С, 200 ч
1	«чистая»	Предвар.	8	5,44	5-10	21	30
2			10	5,56	40-50	0	15,5
3			12,5	5,26	20-30	0	15
4		Совм.	15	5,26	20-30	0	0
5			8	5,48	3-5	24	33
6			10	5,51	15-20	0	22
7			12,5	4,96	10-15	0	5
8			15	4,81	10-15	0	0
9	О.ч.	Совм.	12,5	4,92	3-5	0	4
10	Техн.	Совм.	12,5	5,15	15-2	5	28
11	Техн.	Предв.	12,5	5,48	20-35	0	20
12	«чистая»	Совм.	8	5,49	3	0	0
13			10	5,44	5-7	0	0
14			12	5,32	5-7	0	0
15		Предв.	10	5,63	10-15	0	0
16	О.ч.	Совм.	10	5,20	3	0	0

\* Масса с 1 по 11 стабилизированы CaO, массы с 12 по 16 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В системе ZrO<sub>2</sub> – CaO с увеличением содержания окиси кальция проводимость при одинаковой температуре достигает максимума при ~ 12 мол. % CaO, а затем уменьшается [2 – 6, 12, 14] (рис. 3). Энергия активации процесса при этом в общем увеличивается. В частично стабилизированных образцах (8 мол. % CaO) наблюдается гистерезис электропроводности [5] в том же интервале (800 – 1250° С), что и для теплового расширения. Его отсутствие при введении > 10 мол. % CaO говорит о полной стабилизации. Отсутствие петли гистерезиса

показывали в случае полной стабилизации все массы независимо от вида и количества стабилизатора.

С увеличением содержания  $Y_2O_3$  проводимость  $ZrO_2$  при одинаковой температуре уменьшается (рис. 3), а энергия активации процесса монотонно растет. Из графиков видно, что введение  $> 8$  мол. %  $Y_2O_3$  достаточно для полной стабилизации  $ZrO_2$  [12].

Как правило, предварительно стабилизированные образцы показывают несколько большую проводимость, чем при совмещенной стабилизации [6], а энергии активации процесса практически не изменяется (рис. 4). В системе  $ZrO_2 - CaO$  при совмещенной стабилизации гистерезис был обнаружен у масс с 8 и отчасти с 10 мол. %  $CaO$ . Полная стабилизация в данном случае достигается при введении  $> 12$  мол. %  $CaO$  [12].

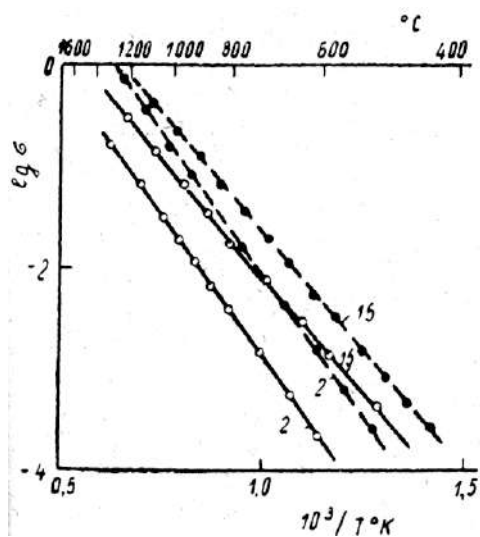


Рис. 1. Температурный ход проводимости. ● — в вакууме; ○ — на воздухе (номера масс по таблице)

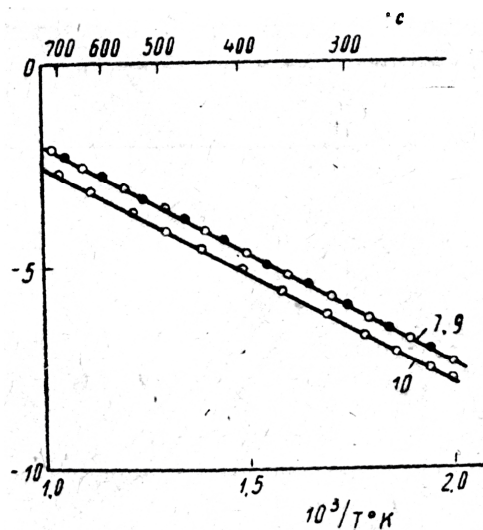


Рис. 2. Проводимость керамики в зависимости от чистоты исходной  $ZrO_2$  (номера масс по таблице)

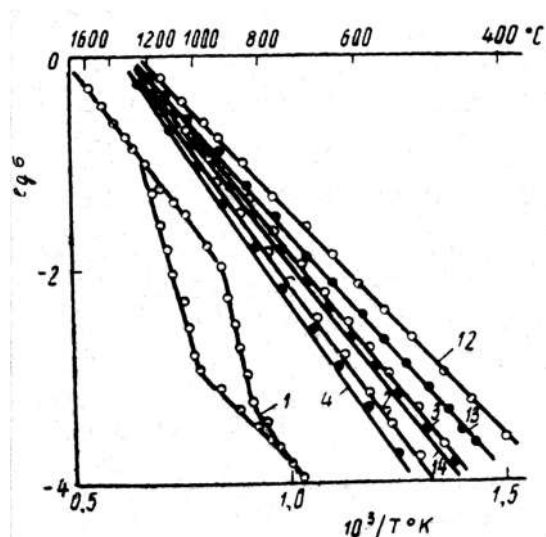


Рис. 3. Проводимость керамики в зависимости от количества стабилизатора (номера масс по таблице)

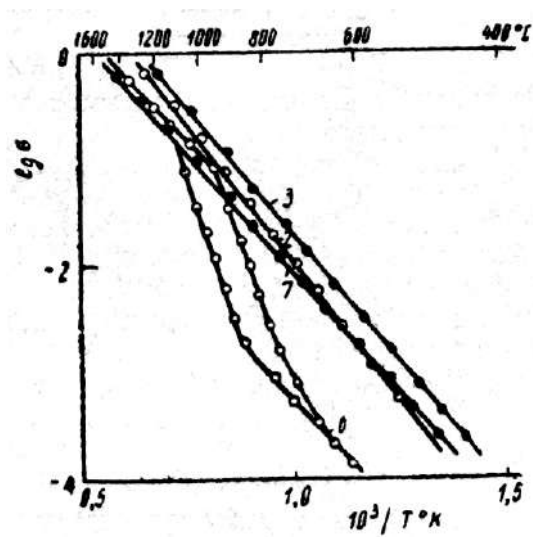


Рис. 4. Проводимость керамики в зависимости от способа стабилизации (номера масс по таблице)

Изучалось изменение проводимости указанных систем после термической обработки при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 200 ч сопровождающейся [9 – 12] процессами дестабилизации (распад твердых растворов). При подъеме температуры замерялась проводимость дестабилизированного образца, а затем он нагревался до  $1800^\circ\text{C}$  (выдержка 10 мин) для завершения процесса вторичной стабилизации [12]. При снижении температуры фактически замерялась проводимость повторно стабилизированного образца.

Как правило, проводимость при подъеме и снижении температуры в данном случае не совпадали: после вторичной стабилизации проводимость была выше (рис. 5). При высоких температурах ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) некоторые дестабилизированные образцы (рис. 5, кривая 4) показывали отклонения от уравнения Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-Q/RT)$  [4]. Энергия активации для стабилизированных и дестабилизированных образцов практически одинакова.



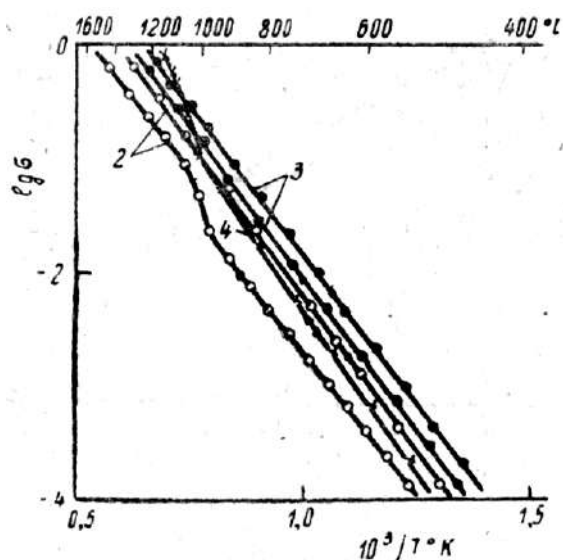


Рис. 5. Проводимость керамики после нагрева при 1200° С в течение 200 ч (номера масс по таблице)

Из двух изученных систем устойчивость к дестабилизации (отсутствие гистерезиса электропроводности) показала  $ZrO_2 - Y_2O_3$  [12]. В системе  $ZrO_2 - CaO$  гистерезис наблюдался для предварительно стабилизированных масс с содержанием  $CaO < 10$  мол. % и для масс с совмещенной стабилизацией  $< 12$  мол. %  $CaO$ . Таким образом, образцы из предварительно стабилизированной  $ZrO_2$  более устойчивы к дестабилизации [12].

### Выводы

Получены данные по проводимости керамики на основе  $ZrO_2 - CaO$  и  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в интервале температур 20 – 1600° С в зависимости от газовой среды испытаний, чистоты исходной  $ZrO_2$ , количества стабилизатора и способа его введения. Изучена также проводимость этих материалов после длительной термообработки. При достаточно высокой точности определения проводимости последняя является весьма чувствительным методом исследования процессов, протекающих в циркониевой керамике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. МГД, ч. II. Изд. АН СССР, 1966.
2. D. W. Stricter, W. G. Carlson, J. Am. Cer. Soc., 47, 122 (1964).
3. З. С. Волченкова, С. Ф Пальгугев. Тр. инст. электрохимии УО АН, 5, № 1, 145 (1961).
4. T. I. Tien, E. C. Subbarao. J. Chem. Phys., 39, 1041 (1963).
5. R. W. Vest, N. M. Tallan. J. Am. Cer. Soc., 48, 472,(1965).
6. М. Л. Езерский и др. Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 2, 1811 (1966)
7. P. Kotstad, D. J. Ruzicka, J. Electrochem. Soc., 110, 181 (1963).
8. P. Duwez, а. о J. Amer. Ceram. Soc., 35, 107 (1952).
9. Л. П. Качалова, Н. Н. Августиник. ЖПХ, 32, 1451 (1961).
- 10.И. А. Година, Э. К. Келер. Огнеупоры, № 9, 426 (1961).
- 11.Т. W. Smooth а. о. J. Amer. Ceram. Soc., 47, 163 (1964).
- 12.И. М. Демонис, Р. Я. Попильский, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 55, 151 (1967).
- 13.W. D. Kingery а. о. J. Am. Ceram. Soc., 42, 393 (1959).
- 14.И. М. Демонис и др. Высокоогнеупорные материалы. М., Металлургия, 1966.

Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, В. С. Бакунов, Р. Я. Попильский, Д. Н. Полубояринов

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $ZrO_2$ , СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ $Sc_2O_3$

В работах [1 – 3] указывалось на возможность получения твердых растворов в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  с максимальной проводимостью при  $1000^\circ C$  (по сравнению с другими известными твердыми растворами в  $ZrO_2$ ). В этой системе в области составов 0 – 60 мол. %  $ScO_{1,5}$  обнаружено наличие четырех различных фаз [4 – 7]. Минимальное количество  $Sc_2O_3$  для полной стабилизации двуокиси циркония по данным работы [8] составляет 7 мол. % (при температуре  $2000^\circ C$ ). Для всех твердых растворов в этой системе при высоких температурах характерен процесс разупорядочивания и переход в фазу флюоритового типа [4]. При этом отмечается изгиб прямой  $\lg\sigma - 1/T$  при температурах около  $1000^\circ C$  [1, 3].

Данная работа имела целью получение количественных характеристик проводимости твердых растворов указанной системы в вакууме и на воздухе при температурах до  $1500^\circ C$ , а также данных для оценки полноты стабилизации такого материала в зависимости от содержания стабилизатора. Измерения проводились на образцах  $d$  10 – 12 мм и  $h$  10 – 12 мм.

В качестве исходного сырья использовалась  $ZrO_2$  марки «чистая» (99 %  $ZrO_2 + HfO_2$ ) и  $Sc_2O_3$  «ОС-99» (~ 99 %  $Sc_2O_3$ ). Добавка  $Sc_2O_3$  вводилась методом химического осаждения  $Sc(OH)_3$  в шликере  $ZrO_2$ . Порошок, полученный после сушки и прокали шликера, прессовался при давлении  $< 500$  кг/см<sup>2</sup>. Процесс стабилизации совмещен со спеканием во всех массах. Спекание образцов осуществлялось в пламенной печи при  $1750^\circ C$  с выдержкой при конечной температуре 2

ч; их некоторые характеристики представлены в таблице. Во всех массах, кроме 1, рентгенографически моноклинной  $ZrO_2$  не обнаружено.

Полученные данные представлены на рис. 1 – 3\*. Максимальную проводимость имеет твердый раствор с содержанием  $Sc_2O_3$  6 – 9 мол. % (рис. 1). Исходя из характера зависимости проводимости и энергии активации процесса от содержания стабилизатора (рис. 2, 3), можно полагать, что не исключена возможность наличия еще более высоких значений проводимости при содержании  $Sc_2O_3$  7 – 8 мол. %, (при данной технологии изготовления). Фактически наблюдавшиеся значения сопротивления ( $\sim 2$  ом·см при  $1000^\circ C$ ) лежат существенно ниже по сравнению с оптимальным значением для системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$  ( $\sim 7$  ом·см при  $1000^\circ C$ ).

Проведенные сравнительные эксперименты по проводимости в вакууме (разрешение  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) и на воздухе показали заметную зависимость измеряемой величины от газовой среды испытаний. Оказалось, что проводимость в вакууме выше, чем на воздухе, что наблюдалось и в других исследованиях [9] керамики из  $ZrO_2$ . Это связано, по-видимому, с известной нестехиометрией образцов по кислороду в первом случае. Однако аналитического выражения зависимости вывести не удалось ввиду большого числа переменных факторов: степень нестехиометрии определяется соотношением между парциальным давлением кислорода в атмосфере печи в широком интервале температур и соответствующей упругостью кислорода над твердыми растворами различного состава.

Масса 1 (3 мол. %  $Sc_2O_3$ ) показала заметный гистерезис проводимости при подъеме и снижении температуры, что связано с гистерезисом обратимых превращений моноклинная  $ZrO_2 \leftrightarrow$

---

\* На приведенных рисунках представлена проводимость в воздушной среде на переменном токе.

тетрагональная  $ZrO_2$  (рис. 2). Составы с содержанием  $Sc_2O_3 > 6$  мол. % можно считать полностью стабилизированными твердыми растворами, так как гистерезиса на образцах из этой массы и всех остальных не наблюдалось (см. также [9]).

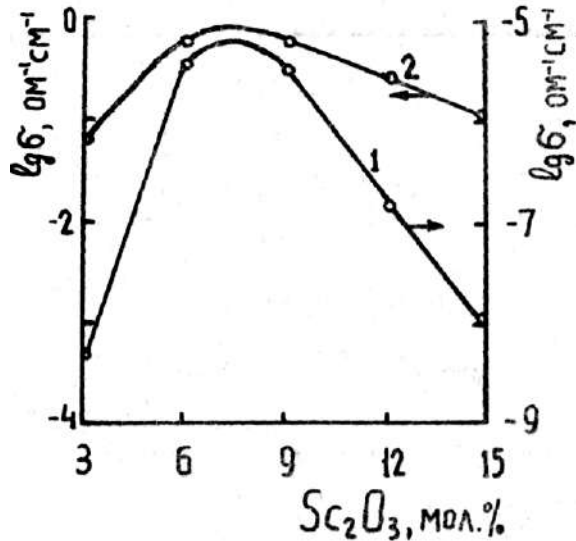


Рис. 1. Проводимость масс в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ ; температура, °C: 1 – 300; 2 – 1500

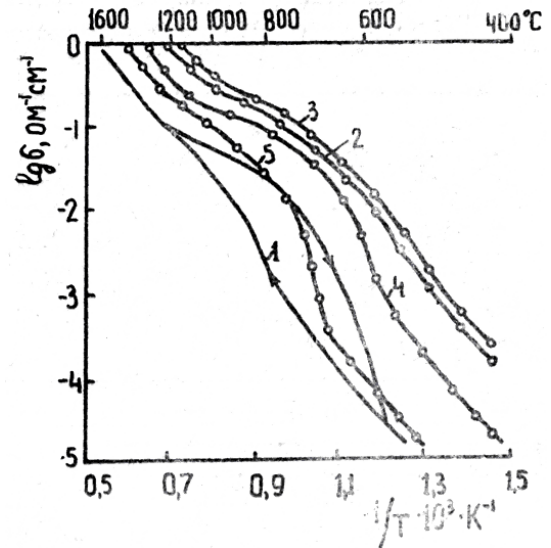


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости на воздухе (составы по таблице)

В области низких температур ( $< 500^\circ$ ) проводимость изменяется по прямой в координатах  $\lg \sigma - 1/T$  °K, причем энергия активации процесса имеет минимум в области составов 6 – 9 мол. %  $Sc_2O_3$  (рис. 3). При дальнейшем увеличении содержания стабилизирующего окисла она монотонно растет.

В интервале температур  $\sim 500 - 1000^\circ$  C для исследуемых составов характерна переходная область проводимости (рис. 2), где температурная зависимость не подчиняется закону Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ .

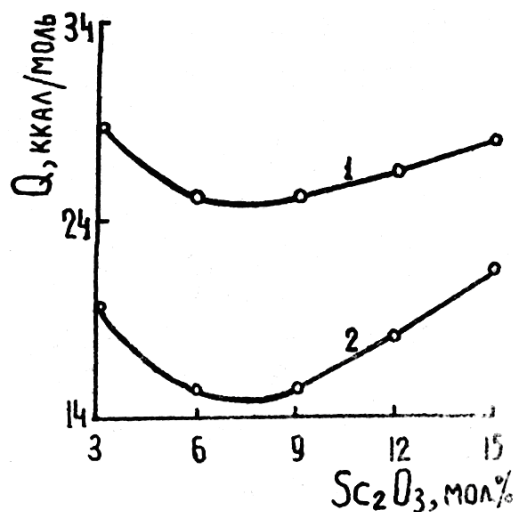


Рис. 3. Энергия активации проводимости в интервалах 1 – 20 – 500° С; 2 – 1000 – 1600°

Наличие этой области может быть объяснено фазовыми переходами твердых растворов при таких условиях [4]. Температура начала указанного процесса тем ниже, чем меньше содержание стабилизирующего окисла, а температурный интервал при этом увеличивается. Указанный процесс обратим при подъеме и снижении температуры.

Некоторые характеристики исследуемых материалов

Номер массы	Количество Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Размер кристаллов, мкм		
				min	max	преобладающий
1	3	5,61	1,00	Менее 1		
2	6	5,65	0,11	1	5	5
3	9	5,47	0,04	7	15	10
4	12	5,32	0,02	7	18	10
5	15	5,19	0,16	10	25	15
6	20	4,81	8,00	-	-	12
7	25	4,76	0,45	-	-	-
8	30	4,91	0,09	-	-	-

В высокотемпературной области (>1000° С) прямые проводимости  $\lg\sigma - 1/T$  °К сближаются, энергия активации в основном подчиняется

тем же закономерностям, что и в области низких температур (рис. 3), однако абсолютная величина ее ниже.

### Выводы

Измерена проводимость твердых растворов в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  в интервале температур 20 – 1600° С в вакууме и на воздухе. Изменение проводимости в вакууме связано не только с парциальным давлением кислорода, но и с составом твердого раствора.

Для исследуемых составов обнаружена зона отклонения от уравнения Аррениуса, связанная с разупорядочиванием твердого раствора. Скорость перехода возрастает по мере увеличения содержания  $Sc_2O_3$ , а его температурный интервал сужается.

Максимальную проводимость показали составы с 6 – 9 мол. %  $Sc_2O_3$ ; для этих же масс отмечен и минимум энергии активации процесса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dixon a o. J. Electrochem. Soc., 110, 276 (1963).
2. D. W. Strickler, W. G. Carlson. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 286 (1965).
3. H. H. Mobins, G. Prove. Z. fur Chemie, 11, 431 (1965).
4. J. Lefevre. Ann. Chim., 8, 117 (1963).
5. M. R. Collongnes e. a. Bull. Soc. Chim., 1141, 1965.
6. D. W. Strickler, W. G. Carlson. J. Am. Cer. Bull., 49, 517 (1963).
7. Л. И. Комиссарова и др. Сб. «Химия высокотемпературных материалов». «Наука», 1967.
8. P. Duwez a. o. J. Electrochem. Soc., 98, 356 (1951).
9. Л. М. Демиденко и др. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 59, 141 (1969).

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Ф. А. АКОПОВ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ПЛОТНЫЕ ТИГЛИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ИЗ ПЛАВЛЕННОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ**

Повышение термической стойкости керамики из двуокиси циркония путем сочетания кубической и моноклинной форм  $ZrO_2$  изучалось ранее [1 – 9], значительная часть исследований посвящена спеченным материалам на основе  $ZrO_2$  технической чистоты.

Особенности некоторых технологических процессов при производстве спеченных литых изделий из чистой плавленной стабилизированной  $ZrO_2$  с добавками моноклинной двуокиси циркония, вводимыми для повышения термической стойкости, еще недостаточно исследованы.

В настоящей статье рассматривается технология получения шликерным литьем спеченных термически стойких тиглей на основе плавленной чистой  $ZrO_2$ .

В работе использовали двуокись циркония марки «чистая». Общее содержание  $ZrO_2 + HfO_2$  в ней составляет более 99 % (ВТУ № УХКП 16-59). На основе одной и той же партии чистой двуокиси циркония были получены и использованы в работе следующие материалы:  $ZrO_2$ , стабилизированная 6,58 % (вес.)  $CaO$  при плавлении (плавленая стабилизированная двуокись); плавленая моноклинная двуокись и исходная без предварительной термической обработки.  $ZrO_2$  (необожженная «сырая» моноклинная двуокись).

Электроплавленные материалы измельчали в щековой и валковой дробилках, подвергали электромагнитной сепарации и мололи 110 ч. «мокрым» способом в стальной шаровой мельнице стальными шарами



при соотношении материал : шары : вода = 1:2,5:1. Необожженную моноклинную двуокись измельчали 50ч в шаровой мельнице при том же соотношении материала, шаров и воды.

После измельчения проводили очистку полученных суспензий от намолотого железа кипячением с разбавленной соляной кислотой. Кислоту и хлориды железа удаляли многократной отмывкой горячей дистиллированной водой, рН суспензий доводили до 2,0 – 2,5. Для ускорения осаждения суспензий при отмывке при рН более 0,5 их обрабатывали на центрифуге.

Таблица 1

Состав опытных масс, %

Обозначение * массы	Двуокись циркония		
	Плавленая стабилизированная	Плавленая моноклинная	«Сырая» моноклинная
М	100	-	-
М-15	85	15	-
М-15С	85	-	15
М-25	75	25	-
М-25С	75	-	25
М-40	60	40	-
М-40С	60	-	40
В-15	85	15	-
В-15С	85	-	15

\* Массы В-15 и В-15С вибромолотые, остальные – молотые в шаровой мельнице мокрым способом.

Исследовали семь составов мокро-молотых масс (табл. 1) с различным содержанием моноклинной двуокиси. Массы готовили 2-ч смешиванием шликеров стабилизированной  $ZrO_2$  и моноклинной (плавленной или «сырой») в пропеллерной мешалке. Шликеры дозировали с учетом их влажности. Для сравнения приготовили две вибромолотые массы (см. табл. 1) с 15 % плавленной и сырой моноклинной двуокиси. Материал измельчали 3 ч сухим способом при

соотношении материал : шары = 1:9, помол и смешение объединялись в одну операцию. После измельчения проводилась химическая очистка от железа.

Дисперсность молотых материалов определяли седиментометрическим пипеточным методом, а также методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты приведены в табл. 2. Для вибромолотых масс, кроме того, проводили ситовый анализ. Остатка на сите с размерами отверстий 50 мкм не оказалось. Тем не менее в этих шликерах наблюдалось быстрое образование осадка, поэтому относительно крупные частицы удалили путем 10-мин отстаивания. После этого определяли дисперсность суспензии и использовали ее для литья.

Таблица 2

Дисперсность шликеров ZrO<sub>2</sub>

Материал	Содержание, %, фракций, мкм (седиментометрический анализ)						Средний расчетный диаметр, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (низкотемпературная адсорбция азота)
	>20	20-10	10-6	6-3	3-1	<1		
Плавленая стабилизированная двуокись	0,0	0,0	0,5	3,0	46,5	50,0	0,81	5,8
Плавленая моноклинная двуокись	0,0	0,0	0,5	2,0	43,5	54,0	0,76	6,2
«Сырая» моноклинная двуокись	0,0	0,0	0,0	4,0	24,0	72,0	0,64	19,8
В-15	3,5	6,5	20,0	27,5	24,5	18,0	1,75	1,9
В-15С	4,0	9,0	17,0	29,0	23,5	17,5	1,80	2,5

Результаты седиментометрического анализа показали, что степень измельчения мокромолотых материалов достаточно высокая. Материалы представлены в основном частицами размерами 3 – 1 мкм и менее 1 мкм.

Повышенные значения удельной поверхности для необожженной моноклинной двуокиси обусловлены особенностью строения частиц, представляющих, по-видимому, пористые зерна. У плавящихся материалов пористость зерен практически отсутствует. Следует отметить, что вибромолотые материалы менее дисперсные чем мокромолотые.

В статьях [3, 4] указывается довольно широкий интервал pH (1 – 2) водных шликеров из плавящейся  $ZrO_2$  для литья, для шликеров стабилизированной спеканием  $ZrO_2$  интервал pH более узкий (1,5 – 2,0) [10, 11].

Для уточнения оптимального pH изучали параметры литья на массе М при pH = 1,5; 1,8; 2,0. Определяли вязкость шликера, скорость набора слоя массы и плотность отливки. Влажность шликеров составляла около 29 %. Скорость набора слоя массы определяли тигельным методом по толщине набираемого за 3 мин слоя. Толщину рассчитывали с учетом поверхности необожженного тигля, веса и плотности отливки, а также замеряли по доньшку тигля (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика литейных свойств шликера при различных pH

pH среды	Вязкость, спз	Толщина набираемого за 3 мин. слоя, мм		Кажущаяся плотность высушенных тиглей, г/см <sup>3</sup>
		расчетная	замеренная	
1,5	39	1,17	1,25	3,51
1,8	32	1,23	1,30	3,58
2,0	30	1,25	1,30	3,60

При  $pH = 1,8 - 2,0$  шликер обладает оптимальными литейными свойствами: он устойчив, не расслаивается. Отливки имеют высокую плотность, значительно большую, чем получена при исследованиях [3, 10]. Скорость набора слоя массы умеренная, что позволяет отливать изделия больших размеров и сложной конфигурации.

Тигли из всех опытных масс отливались при оптимальном  $pH$ , выбранном на массе М.

При литье мокромолотых масс брака не было. Тигли получались достаточно прочными и хорошо извлекались из форм. Толщина тиглей в среднем составляла 1,3 мм. Разнотолщинность, определяемая выборочно по верху и дну тиглей, была незначительной. Недостаточная дисперсность вибромолотых масс приводила при литье к разнотолщинности тиглей, свидетельствующей о некотором расслаивании шликера. При отливке получалось 5 – 6 % брака.

Кажущаяся плотность высушенных тиглей из мокромолотых масс составляла 3,6 – 3,4 г/см<sup>3</sup>. С увеличением содержания моноклинной двуокиси особенно «сырой», наблюдалось некоторое снижение плотности, что, по-видимому, обусловлено неплотным строением частиц «сырой» ZrO<sub>2</sub>.

Образцы обжигали в два этапа. Вначале их подвергали утильному обжигу в силитовой печи при 1200° С с выдержкой 30 мин, затем обжигали при 1680 + 20° С в туннельной молибденовой печи с водородной защитной средой. Утильный обжиг требовался для улучшения транспортабельности тиглей при перевозке на Подольский завод огнеупорных изделий, на котором осуществлялся окончательный обжиг.

Кажущаяся плотность обожженных тиглей из мокромолотых масс составляла 5,45 – 5,65 г/см<sup>3</sup> при открытой пористости 0,3 – 0,4 % и общей пористости 5,6 – 6,0 %. Таким образом, было получено более

полное спекание, чем при ранее проведенных исследованиях, в которых значения открытой пористости образцов находились в пределах 0,5 – 2,5 % после обжига при 1700 – 1750° С в пламенной печи [3, 6, 10, 11]. Огневая усадка была ниже, чем у масс на основе стабилизированной спеканием  $ZrO_2$ , и составляла 13 – 16 %.

Брак наблюдался только при утильном обжиге, для массы М он составлял 30 %. Для масс с добавкой моноклинной окиси брак был меньше при использовании «сырой»  $ZrO_2$ . При получении тиглей из массы М-40С он составлял примерно 10 %, из массы М-40 – около 20 %; бракованных тиглей из массы М-25С не было, в то же время брак тиглей из массы М-25 достигал 70 %. Полученные данные о благоприятном влиянии добавок сырой высокодисперсной  $ZrO_2$  на поведение тиглей в обжиге не подтверждают рекомендаций о предпочтительности введения добавок плавленной моноклинной окиси [3, 6].

Из-за недостаточной тонины помола материала открытая пористость тиглей из вибромолотых масс достигала 5 – 7 % при общей 11 – 12 %.

Рентгенофазовые исследования на дифрактометре УРС-50ИМ показали, что в обожженных образцах из мокро-молотых масс моноклинная форма присутствует только в массах М-40 и М-40С в количестве около 10 %. В остальных массах ее не обнаружено, хотя по условиям съемки содержание моноклинной фазы выше 2,5 % идентифицируется на рентгенограмме. В исходной стабилизированной  $ZrO_2$  содержалось 6,58 % (вес.) СаО, что соответствует 13,5 % (мол.) СаО, а для полной стабилизации двуокиси циркония в кубической форме требуется всего около 10 % (мол.) СаО [11]. Очевидно, при обжиге скорость диффузии СаО достаточно велика, и в результате распределение ее в тонкодисперсном материале выравнивается, происходит практически полная стабилизация всей массы.

На ионизационных диаграммах вибромолотых масс (В-15 и В-15С) имеются пики моноклинной  $ZrO_2$ . Их размеры соответствуют содержанию 5 – 7 % моноклинной фазы. Неполное перераспределение стабилизатора объясняется недостаточным измельчением зерен вибромолотого материала.

Шлифы мокромолотых масс исследовали петрографически в проходящем свете. В массах М, М-15 и М-15С наблюдались только зерна кубической  $ZrO$  размерами 10 – 50 *мкм*. Поры межкристаллические и единичные.

В массе М-25 изотропные зерна кубической фазы составляли 90 %, в массе М-25С – примерно 60 %. Остальные зерна имели двупреломление. Однако из сопоставления результатов рентгенофазовых и петрографических анализов можно сделать вывод, что эти зерна представляют собой «переходную фазу», тесно связанную с кубической решеткой. Существование такой фазы было замечено в более ранних исследованиях [12]. Помимо этого, анизотропия отдельных участков может быть вызвана внутренними напряжениями и дефектами в кубических кристаллах. Размер рассматриваемых зерен 10 – 50 *мкм*, форма – изометрическая.

В массах М-40 и М-40С наряду с кубическими и моноклинными кристаллами имеется до 15 % «переходной фазы», тесно связанной с кубической. Размер зерен кубической фазы в массе М-40 в основном 1 – 10 *мкм* и достигает 25 *мкм*. В массе М-40С размер зерен изменяется в более широких пределах – от 1 до 40 *мкм*. Моноклинная фаза представлена очень мелкими, почти неразличимыми кристаллами, встречаются отдельные более крупные зерна.

При исследовании определяли термическую стойкость обожженных тиглей по числу теплосмен  $850^{\circ}C$  – воздух, приводящих к появлению трещин, а затем к раскалыванию тиглей. Холодные тигли

вносили в разогретую до 850° С печь, ставили на доньшко, выдерживали 30 мин, затем вынимали из печи и устанавливали доньшком на холодный песок. Результаты испытаний приведены в табл. 4. Термическая стойкость масс М, М-15, М-15С и М-25 невысокая. Повышение термической стойкости тиглей из массы М-25С можно объяснить наличием в обожженном материале до 40 % «переходной» или дефектной кубической фазы. Наблюдается значительное повышение термостойкости тиглей из масс М-40 и М-40С, содержащих моноклинную фазу в обожженных тиглях. Это подтверждает вывод других исследователей [1 – 9].

Таблица 4

Термическая стойкость обожженных тиглей

Обозначение массы	Число теплосмен		
	До появления волосяных трещин	До появления явных трещин	До раскалывания
М	2	3	4-6
М-15	1-2	4	6-7
М-15С	2	2-3	4
М-25	2	15-17	4
М-25С	9-10*	-	18-20
М-40	>20	-	-
М-40С	>20	5-8	-
В-15	4-6	-	8-10
В-15С	>15	-	-

\* После пятой теплосмены, т.е. еще до появления волосяных трещин, наблюдалась внутренняя трещиноватость, обнаруживаемая по образованию темных линий при просмотре тиглей на просвет.

Термическая стойкость масс В-15 и В-15С выше, чем в микромолотых М-15 и М-15С, что обусловлено неполным спеканием, а также наличием 5 – 7 % моноклинной фазы.

## Выводы

Использование мокромолотых дисперсных масс, содержащих 50 – 70 % фракций мельче 1 *мкм*, позволяет получать плотные отливки и при умеренных температурах обжига – практически полностью спеченные тигли на основе плавленной стабилизированной  $ZrO_2$  и ее комбинаций с моноклинной.

Применение в качестве добавки «сырой» моноклинной  $ZrO_2$  благоприятно влияет на поведение тиглей в обжиге, лишь немного увеличивая их огневую усадку по сравнению с наблюдаемой при использовании того же количества плавленной моноклинной двуокиси.

При введении в тонкомолотые массы добавок моноклинной двуокиси циркония при обжиге происходит перераспределение окиси кальция, интенсивно диффундирующей из кубической фазы в моноклинную. В таких условиях наличие в обожженном материале кристаллов «переходной» фазы или моноклинной  $ZrO_2$  зависит в основном от общего содержания  $CaO$  в исходной массе.

Значительное повышение термической стойкости тиглей наблюдается при составе массы, обеспечивающем наличие дефектной кубической фазы и примерно 10 % моноклинной фазы в обожженном материале.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Curtis C. E. J. Amer. Ceram. Soc., 1947, v. 30, № 6, p. 180.
2. Wittemore O. Y., Marschall D. W., J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v. 35, № 4, p. 85.
3. Маргулис О. М. и др. Сб. трудов УНИИО, 1960, вып. 3, с. 153.
4. Маргулис О. М. Сб. трудов УНИИО, 1960, вып. 4, с. 50.
5. Маргулис О. М. и др. Огнеупоры, 1962, № 12, с. 552.
6. Караулов А. Г., Усатиков И. Ф. Огнеупоры, 1964, № 10, с. 436.
7. Маргулис О. М., Стовбур А. В. Огнеупоры, 1964, № 5, с. 206.



8. Маргулис О. М., Усатиков И. Ф. Огнеупоры, 1965, № 12, с. 42.
9. Алексеенко М. С. и др. Огнеупоры, 1966, № 12, с. 40.
10. Каллига Г. П. и др. Огнеупоры, 1962, № 1, с. 28.
11. Каллига Г. П. Литье циркониевых огнеупорных изделий. Изд-во «Металлургия». 1964.
12. Маргулис О. М., Гулько Н. В. ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 523.
13. Караулов А. Г. и др. Изв. АН СССР, серия «Неорганические материалы», 1967, т. 3, № 6, с. 1101.

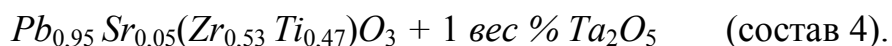
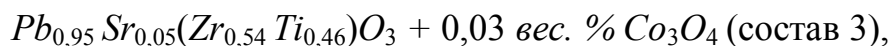
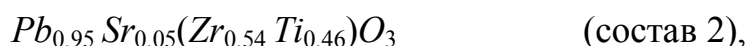
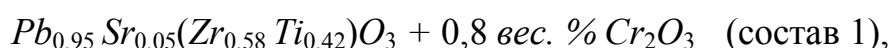
Л. Р. ЗАЙОНЦ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, А. А. АНАНЬЕВА, Н. Б.  
ФЕЛЬДМАН, Г. Д. ДЕНИСОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ЦТС НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойства керамики системы ЦТС зависят от концентрации катионных вакансий  $V$  и четырехвалентного свинца. Один из путей регулирования содержания вакансий и четырехвалентного свинца и улучшения свойств материалов ЦТС заключается в создании инертной газовой среды с определенным парциальным давлением кислорода при обжиге материалов на основе ЦТС.

Для создания технологии обжига керамики в инертных средах необходимо знать величину парциального давления кислорода при обжиге, в котором наблюдается указанное улучшение свойств.

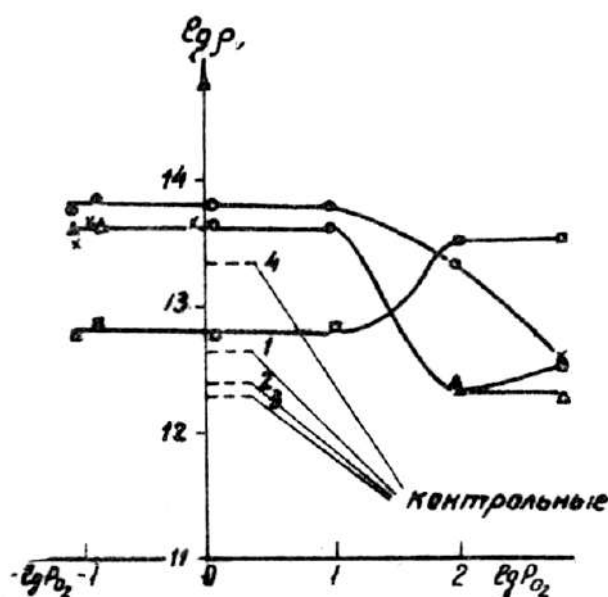
Исследовались следующие составы ЦТС с гетеровалентными добавками и без них:



Первичный обжиг (спекание) осуществлялся на воздухе в атмосфере паров окиси свинца, создаваемых в контейнерах. Дополнительные обжиги указанных материалов были проведены при температуре  $1260^\circ \text{C}$  и выдержке 2 часа под оптимальным давлением 4 атм в аргоне с различным содержанием в нем кислорода. Использовался аргон марки "А" с концентрацией кислорода не более 0,003 %.

Различное содержание кислорода в смеси газов (аргона и кислорода) создавалось заполнением аргоном герметичной печи (автоклава) после предварительной откачки из нее воздуха до различного остаточного давления. Присутствие азота в смеси допускалось, поскольку его влияние на свойства керамики ЦТС аналогично влиянию аргона. Парциальное давление ( $P_{O_2}$ ) изменялось от минимального (0,009 мм рт. ст), определяемого концентрацией кислорода в аргоне, до максимального (616 мм рт. ст), обусловленного давлением воздуха в 4 атм.

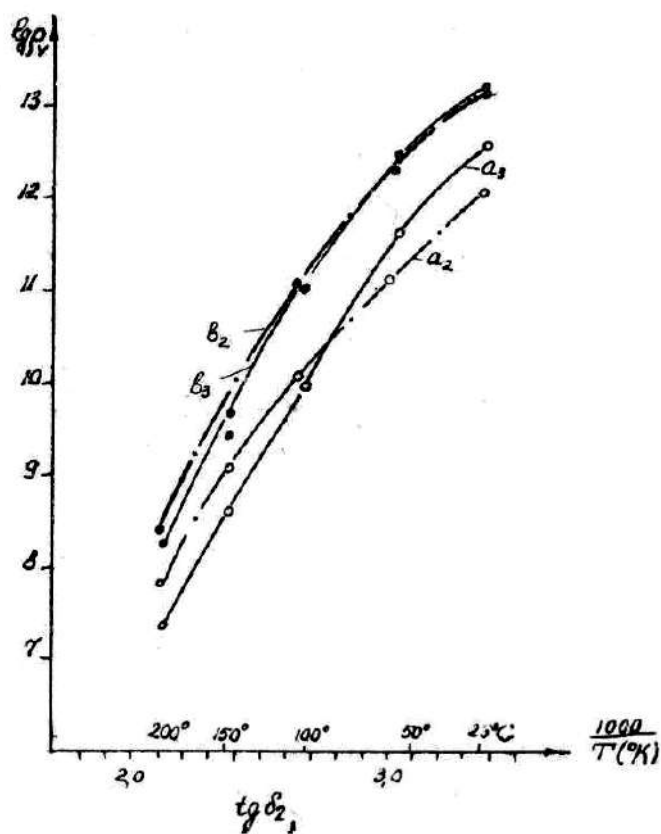
На фиг. 1 показано изменение при комнатной температуре удельного объемного сопротивления керамики составов 1 – 4 в зависимости от парциального давления кислорода.



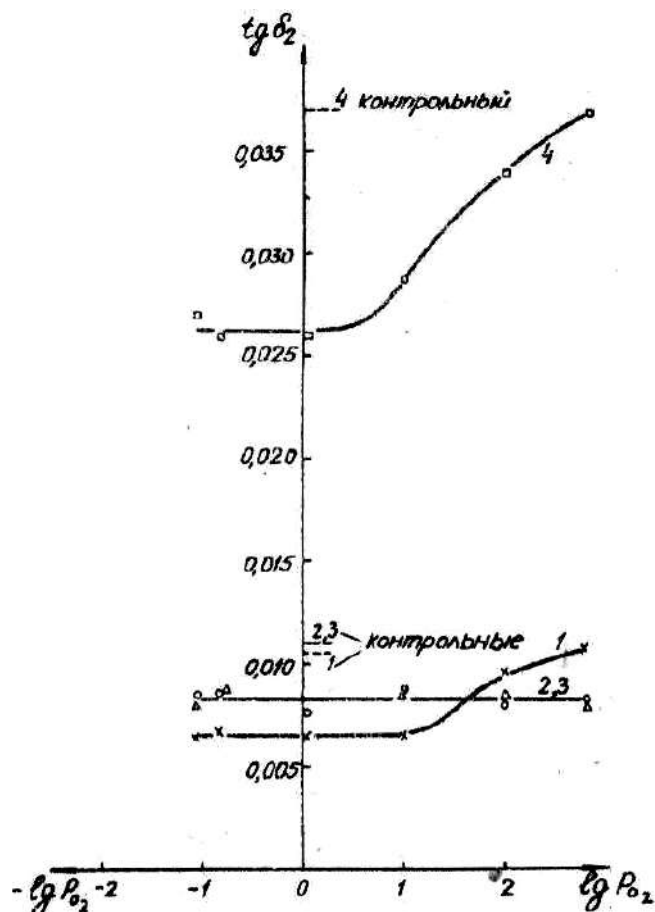
Фиг. 1. Влияние парциального давления кислорода на удельное объемное сопротивление материалов составов 1, 2, 3, 4. Измерения проведены при комнатной температуре

Повторный обжиг под давлением воздуха практически не изменяет сопротивления образцов по сравнению с контрольными образцами (не прошедшими повторный обжиг). При парциальном

давлении кислороде равном 10 мм рт. ст. сопротивление у всех составов достигает определенного значения, которое не меняется при дальнейшем снижении парциального давления кислорода. Причем у материалов составов 1, 2, 3 сопротивление возрастает на порядок по сравнению с сопротивлением как контрольных образцов, так и дополнительно обожженных под давлением воздуха. В материале состава 4 сопротивление уменьшается в 5 раз. На зависимости сопротивления от температуры для образцов составов 2 и 3 (фиг. 2) видно, что в интервале температур эффект увеличения сопротивления после обжига в среде с малой концентрацией кислорода сохраняется в интервале температур от 25 до 200° С.

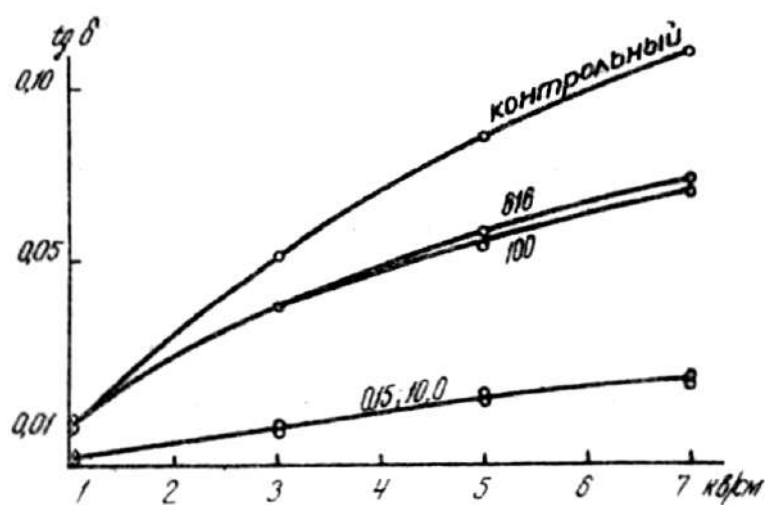


Фиг. 2. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления образцов материалов составов 2 и 3: контрольных (а) и дополнительно обожженных при 10 мм. рт. ст. (б)



Фиг. 3. Влияние парциального давления кислорода на изменение тангенса угла диэлектрических потерь материалов составов 1, 2, 3, 4.

На фиг. 3 показано изменение в слабых полях тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) керамики указанных составов в зависимости от парциального давления кислорода. У образцов составов 1, 4 с уменьшением  $PO_2$  соответственно до 10 и 1 мм рт. ст.  $tg\delta$  снижается и при дальнейшей разбавлении смеси аргоном не меняется. У составов 2 и 3  $tg\delta$  не зависит от парциального давления кислорода. Изменения  $tg\delta$  с изменением  $P_{O_2}$ , наблюдаемые в слабых полях, подтверждаются при измерении  $tg\delta$  в сильных полях (фиг. 4). Как показано на фиг. 4  $tg\delta$  образцов состава 1, обожженных в среде с концентрацией кислорода 10 мм рт. ст. и ниже, имеет весьма малые значения при больших амплитудах переменного электрического поля.



Фиг. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь материала состава 1 от напряженности переменного электрического поля.

Цифры на кривых обозначают парциальное давление кислорода.

Следовательно, при реализации способа дополнительного обжига в инертной среде необходимо создавать давления кислорода не более 10 мм рт. ст.

Л. Р. Зайонц, Г. А. Ададулов, Р. Я. Попильский, А. И. Дремин

## **СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, СПРЕССОВАННОЙ ВЗРЫВОМ**

Показано, что взрывным прессованием можно получить спрессованные заготовки с плотностью 87 – 93 % от теоретической. Проведено спекание полученных заготовок в парах окиси свинца и под избыточным давлением воздуха. Для получения высоких характеристик пьезокерамики предложен специальный режим спекания, при котором избыточное давление воздуха подается при температуре 800 – 1000°С.

Технология производства высокоэффективных пьезокерамических материалов на основе системы цирконат-титанат свинца (ЦТС) [1, 2] имеет особенности, связанные с тем, что свинецсодержащие соединения подвержены термической диссоциации и пары окиси свинца имеют повышенную упругость при температурах спекания керамических изделий, следствием чего является нарушение заданного состава керамики, ухудшение ее свойств и возможность загрязнения атмосферы токсичными парами окиси свинца.

В настоящее время известны способы уменьшения скорости испарения PbO при спекании материалов ЦТС [1 – 6]. Каждому из этих способов присущи свои достоинства и недостатки. Так, спекание керамики под избыточным газовым давлением имеет ряд технологических преимуществ [7], однако ведет к росту закрытой пористости [8]. Одним из возможных путей, который может способствовать уменьшению пористости при спекании керамики под избыточным давлением, является увеличение плотности спрессованной заготовки.

В данной работе предпринята попытка путем увеличения взрывным прессованием плотности заготовок материала ЦТС снизить температуру спекания, а также уменьшить отрицательное влияние повышенного давления газовой среды на остаточный объем закрытых пор.

В последние годы для получения керамики, металлов, металлокерамики из трудно уплотняемых в статических условиях порошков начинают использовать метод взрыва. При этом не требуется связующих веществ; достигается плотность спрессованной заготовки до 98 % от теоретической. Поэтому спрессованные взрывом образцы имеют небольшую усадку и спекаются при пониженных температурах [9, 10]. Как правило, взрывным прессованием получают стержни, трубки, конусы и т.д. Для плавного снятия динамической нагрузки взрыв осуществляют в воде [9, 10].

В данной работе приводятся результаты исследования температуры спекания и свойств материала состава  $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3 + 1 \text{ вес. \% } Ta_2O_5$ , известного под маркой ЦТС-13/1, заготовки которого были спрессованы взрывом и обожжены двумя способами: в парах окиси свинца и под избыточным давлением воздуха.

Прессование образцов проводилось по схеме, показанной на рис 1. Заготовку с начальной плотностью  $4,7 \text{ г/см}^2$  в виде диска диаметром 30 и толщиной 6 мм в ампуле из Ст-3 помещали в стальную болванку для плавного снятия динамической нагрузки. Сжатие осуществлялось ударом стальной пластины толщиной 20 и диаметром 80 мм, разогнанной продуктами взрыва до скоростей 550 – 650 м/сек; при этом давление в образце, создаваемое проходящей волной, было равным 20 – 30 кбар. При меньших давлениях образцы оказывались менее плотно упакованными, при больших – отмечалась сильная перепрессовка.



Скорость полета ударника измеряли при помощи фоторегистратора СФР-1. Измерение скорости фронта ударной волны осуществлялось электроконтактным способом.

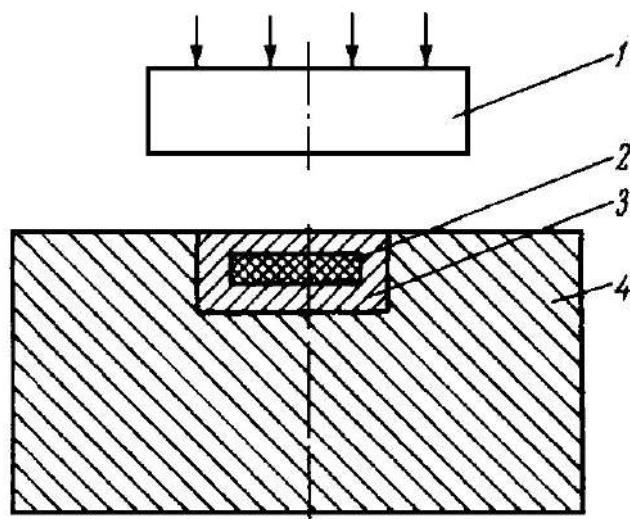


Рис. 1. Принципиальная схема взрывного прессования: 1 – стальной ударник, 2 – исследуемый образец; 3 – ампула; 4 – обойма

Данный метод формования позволяет получить хорошо воспроизводимые свойства заготовок при прессовании их в одних и тех же условиях (табл. 1). Результаты экспериментов показали, что методом взрыва можно сформовать заготовки с высокой плотностью, составляющей 87 – 93 % от теоретической плотности материала ( $7,80 \text{ г/см}^3$ ), причем пористость в образце в основном является открытой. При обычно применяемых удельных давлениях прессования  $1000 - 1500 \text{ кг/см}^2$ ; плотность заготовки  $4,8 \text{ г/см}^3$ . При указанных давлениях, создаваемых взрывом, нет признаков изменения фазового и химического состава материала.

Спрессованные заготовки со средними плотностями  $6,84$  и  $7,26 \text{ г/см}^3$  были обожжены при разных температурах в парах окиси свинца и под давлением воздуха  $4 \text{ атм}$ . Выдержка при максимальной

температуре составляла 1 ч. Оптимальные керамические свойства получены у образцов, спекаемых при температуре 1100° С (рис. 2). Следует отметить, что уже при температурах 800 – 1000° С открытая пористость образцов становится весьма малой (~ 0,5 %). Образцы, спрессованные взрывом, имеют незначительную линейную усадку: 2 – 3 % вместо обычной 10 – 14 %.

Таблица 1

Объемный вес и пористость заготовок в зависимости от давления  
прессования ударной волны

Номер опыта	Давление ударной волны, кбар	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %		
			истинная	открытая	закрытая
1	20	6,86	12,3	10,7	1,6
	30	7,31	6,5	4,7	1,8
2	20	6,86	12,3	11,2	1,1
	30	7,29	6,8	5,1	1,7
3	20	6,85	12,4	11,3	1,1
	30	7,22	7,7	5,4	2,3
4	20	6,82	12,8	10,8	2,0
	30	7,27	7,0	5,5	1,5
5	20	6,82	12,8	12,0	0,8
	30	7,20	7,9	6,0	1,9
Среднее значение	20	6,84	12,5	11,2	1,3
	30	7,26	7,2	5,3	1,8

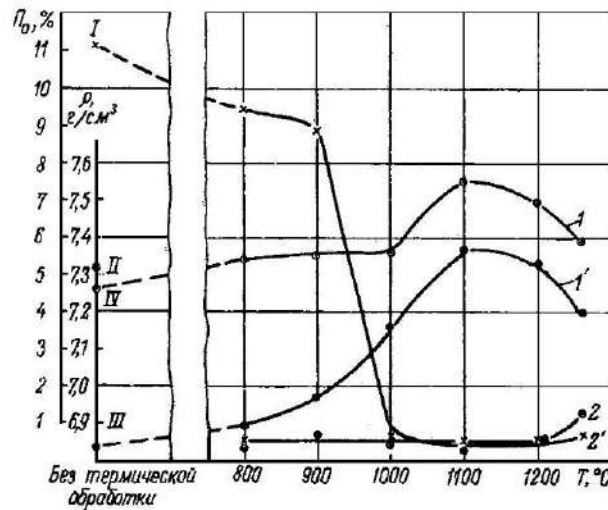


Рис. 2. Изменение объемного веса (1, 1') и открытой пористости (2, 2') образцов, спекаемых в атмосфере паров PbO, в зависимости от температуры спекания при давлении 20 кбар (1, 2) и 30 кбар (1', 2')

Однако оптимальные диэлектрические и пьезоэлектрические свойства наблюдаются у керамики, полученной при температуре примерно на 100° С выше той, которая обеспечивает максимальную плотность материала, т.е. практически не отличающейся от температуры обжига, принятой при обычном способе формования. Таким образом, возможности снижения температуры спекания исследованной керамики, спрессованной взрывом, весьма ограничены.

При обжиге образцов, спрессованных взрывом, под давлением воздуха 4 атм изменения свойств имеют тот же характер, что и изменения свойств образцов, обожженных в парах окиси свинца (рис. 3), свойства образцов, спекаемых под избыточным давлением воздуха при оптимальных температурах, заметно ниже, чем аналогичные свойства образцов, спекаемых в парах окиси свинца. Причина этого явления, как отмечается в работе [8], заключается в том, что повышенное начальное давление газа в образующейся изолированной (закрытой), поре препятствует ее диффузионному зарастанию, так как силы

поверхностного натяжения в процессе спекания уравниваются возрастающим давлением газа в поре [11].

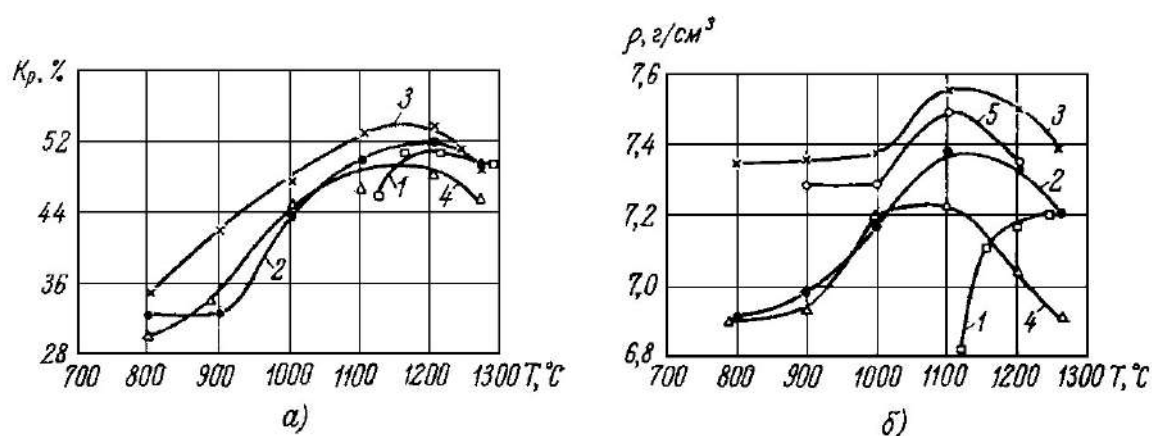


Рис. 3. Изменение радиального коэффициента электромеханической связи (а) и объемного веса (б) образцов в зависимости от температуры при спекании в парах PbO (1 – 1,5 кбар; 2 – 20 кбар; 3 – 30 кбар) и под давлением воздуха (4 – 20 кбар; 5 – 30 кбар)

Учитывая, что после спекания при температурах 800 – 1000° С образцы, спрессованные взрывом до плотности 6,84 – 7,26 г/см<sup>3</sup>, имеют в основном уже закрытую пористость, было решено провести спекание этих образцов, изменив режим подачи давления таким образом, чтобы закрытие пор происходило при нормальном давлении газовой среды и тем самым предотвращало повышенное давление в поре в момент ее образования (изоляции).

Таблица 2

Характеристики материала ЦТС-13/1-1, полученного при разных условиях спекания

Условия спекания	Объемный вес, $г/см^3$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$	Пьезомодуль $d_{31} \cdot 10^6$ , ед. CGSE	Радиальный коэффициент электромеханиче ской связи, $K_p$ , %	Скорость звука, $С \cdot 10^{-5}$ , $см/сек$	Чувствительность	
							в режиме холостого хода $(d_{31}/\epsilon) \cdot 10^9$ , ед. CGSE	под нагрузкой $(d_{31}/\epsilon) \cdot 10^7$ , ед. CGSE
В парах окиси свинца	7,44	1690	0,032	4,57	54,5	3,2	2,7	1,1
Давление 4 атм при комнатной температуре	7,20	1610	0,030	4,33	52,0	3,2	2,7	1,1
Давление 4 атм при температуре 1000° С	7,47	1700	0,030	4,48	54,5	3,3	2,6	1,1
Давление 10 атм при температуре 1000° С	7,66	1790	0,030	4,67	56,0.	3,3	2,6	1,1

Был принят следующий режим спекания: образцы, имевшие после прессования объемный вес  $6,84 \text{ г/см}^3$ , помещали в печь высокого давления (автоклав) и поднимали температуру до  $1000^\circ \text{C}$ , при которой давали выдержку в течение 1 ч. Эта стадия обжига проводилась при атмосферном давлении и отсутствии паров окиси свинца, так как при таких низких температурах летучесть  $\text{PbO}$  весьма мала. После выдержки в автоклав подавали воздух под давлением 4 – 10 атм и поднимали температуру до  $1000^\circ \text{C}$ . При этой температуре под заданным давлением воздуха образец выдерживали в течение 1 ч. Затем напряжение от электропечи отключали и образец охлаждали вместе с печью. В табл. 2 приведены свойства образцов, обожженных по указанной технологии.

Как видно, из полученных результатов, характеристики материала, обожженного под давлением воздуха, которое подавалось при температуре  $1000^\circ \text{C}$ , выше характеристик образцов, спекаемых в парах окиси свинца.

## ВЫВОДЫ

Применение взрывного прессования позволяет получить заготовку с плотностью, составляющей 87 – 93 % от теоретической, а также уменьшить линейную усадку образцов до 2 – 3 %.

Высокоплотные заготовки имеют температуру спекания на  $180^\circ \text{C}$  ниже, чем заготовки, спрессованной при низких давлениях. Однако максимальные диэлектрические и пьезоэлектрические свойства наблюдаются у образцов, обожженных при более высоких температурах, хотя при этом имеет место испарение окиси свинца.

Предложен рациональный режим спекания образцов, заключающийся в том, что подача повышенного давления осуществляется при высокой температуре  $\sim 1000^\circ \text{C}$ . Этот способ позволяет получить высокоплотную керамику с улучшенными свойствами.

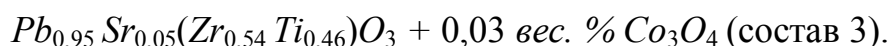
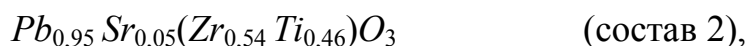
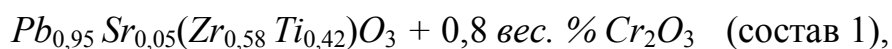
## ЛИТЕРАТУРА

1. Глозман И. А. Пьезокерамические материалы в электронной технике, М. – Л., Изд-во «Энергия», 1965.
2. Jaffe В., Berlincourt D. “Proc. IEEE”, 1965, v. 53, N 10, p. 1372.
3. Глозман И. А., Русаков Л. В., Фельдман Н. Б. Авт. свид. № 135394 от 21 марта 1960 г. Бюлл. изобр. 1961, № 2.
4. Буянова С. А., Стрелец П. Л. и др. Изв. АН СССР, сер. Физическая, 1965, т. XXIX, № 11, стр. 2042.
5. Дидковская О. С., Климов В. В., Веневцев Ю. Н. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по вопросам сегнетоэлектричества и физики неорганических диэлектриков. Днепропетровск, 1966, сир. 76.
6. Ананьева А. А., Загрядский В.Д. и др. Авт. свид. № 187117 от 16 апреля 1965 г. «Бюлл. изобр.» 1966, № 20.
7. Зайонц Л. Р., Попильский Р. Я. Тезисы докладов на Всесоюзной межвузовской конференции по элементам радиоэлектронных устройств и микроэлектронике на диэлектриках. Киев, 1967, стр. 224.
8. Зайонц Л. Р. Электронная техника, сер. «Материалы», 1969, вып. 1.
9. Porembka S. W. “Ceram. Age”, 1963, v. 79, N 12, p. 69.
10. Carlson R. I., Porembka S. W., Sinions C. C. “Amer. Ceram. Soc. Bull.”, 1966, v. 45, N 3, p.266.
11. Пинес Б. Я. УФН, 1964, т. 62, вып. 4, стр. 501.

Л. Р. ЗАЙОНЦ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, А. А. АНАНЬЕВА, Г. Д.  
ДЕНИСОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДИССОЦИАЦИЮ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

Дополнительный обжиг в инертных средах (аргоне или азоте) некоторых составов системы ЦТС значительно улучшает их свойства. Однако при дополнительной обжиге керамики ЦТС (как и при первичном обжиге – спекании) возникает термическая диссоциация твердых растворов ЦТС с последующим испарением окиси свинца. Для подавления этого испарения можно проводить дополнительный обжиг в инертных средах под давлением. После дополнительного обжига под давлением аргона 4 атм улучшаются электрофизические свойства, а также увеличивается плотность следующих материалов:



При определении оптимальной величины давления аргона при дополнительном обжиге материалов ЦТС, кроме перечисленных составов, исследовался состав 4 –  $Pb_{0,95} Sr_{0,05}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})O_3 + 1 \text{ вес \% } Ta_2O_5$ .

Для определения механизма влияния давления на увеличение плотности керамики дополнительный обжиг проводился под давлением аргона и воздуха; при этом давление газовых сред изменялось от 1 до 19 атм.



Непосредственное спекание (первичный обжиг образцов) проводилось в атмосфере паров окиси свинца, создаваемых в контейнерах.

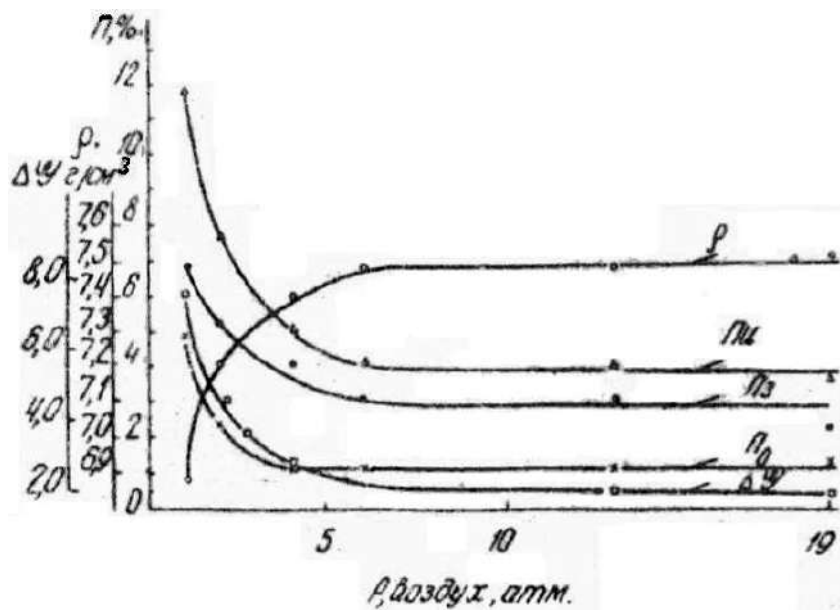
### Исследование испарения окиси свинца

Испарение окиси свинца, определенное по потерям веса образцов, например состава 2, в зависимости от давления воздуха показано на фиг. 1 (кривая  $\Delta G$ ), откуда видно, что наиболее интенсивное подавление летучести окиси свинца происходит с увеличением давления от 1 до 6 *атм*. Потери веса образцов при обжиге материалов ЦТС с увеличением коэффициента заполнения /КЗ/ печного объема уменьшаются, что на примере состава 2 показано в таблице.

Потери веса при дополнительной обжиге материалов системы ЦТС, %.

температура обжига, °С	Условия обжига			Номера состава			
	коэффициент заполнения	среда	давление среды, <i>атм</i>	1	2	3	4
1220	0,01	воздух	4	—	1,70	—	—
	0,13		4	—	0,33	—	—
1260	0,13	аргон	1	1,85	2,11	2,15	4,20
			4	0,53	0,75	0,99	1,62

Примечание. Размеры образцов-дисков 1 – 3-го составов – 1,4 × 0,3 *см*, 4-го состава – 1,1 × 0,2 *см*.



Фиг. 1. Влияние давления воздуха на потери веса ( $\Delta G$ ), плотность ( $\rho$ ), истинную ( $\Pi_w$ ), открытую ( $\Pi_o$ ) и закрытую ( $\Pi_z$ ) пористости керамики состава 2. Температура обжига  $1260^\circ \text{C}$ , время выдержки 1 час, коэффициент заполнения объема печи 0,010.

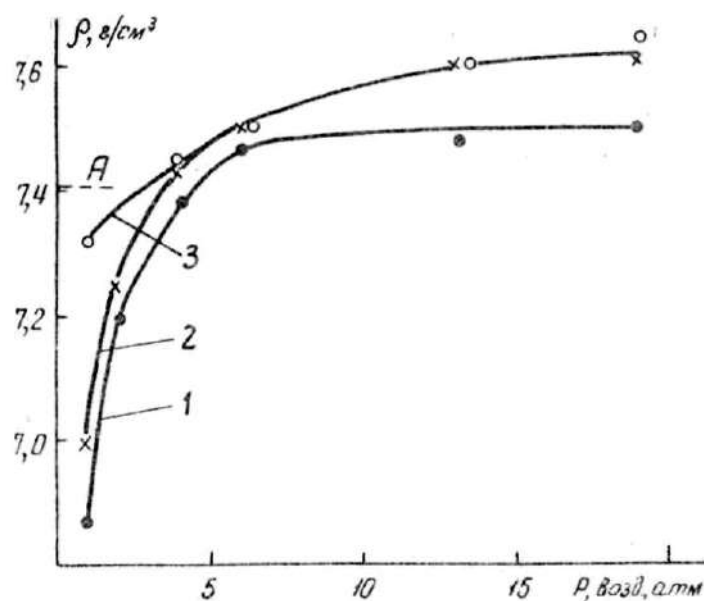
Таким образом, при дополнительном обжиге под давлением газовой среды повышением коэффициента заполнения объема печи и увеличением давления газа воздуха или аргона можно значительно уменьшить потери; окиси свинца, доведя их до пределов, которые не оказывает существенного влияния на свойства материалов системе ЦТС.

### Свойства материалов

Плотность керамики, измеренная на шлифованных образцах, как показано на примере состава 2 (фиг. 1, кривая  $\rho$ ) с ростом давления воздуха увеличивается как за счет уменьшения объема открытых пор, связанного с уменьшением летучести окиси свинца, так и за счет уменьшения закрытой пористости, обусловленного дополнительным сжатием образцов. На фиг. 2 представлены результаты исследования изменения плотности образцов состава 2 при их послойной шлифовке в зависимости от давления воздуха. Механическая обработка образцов,

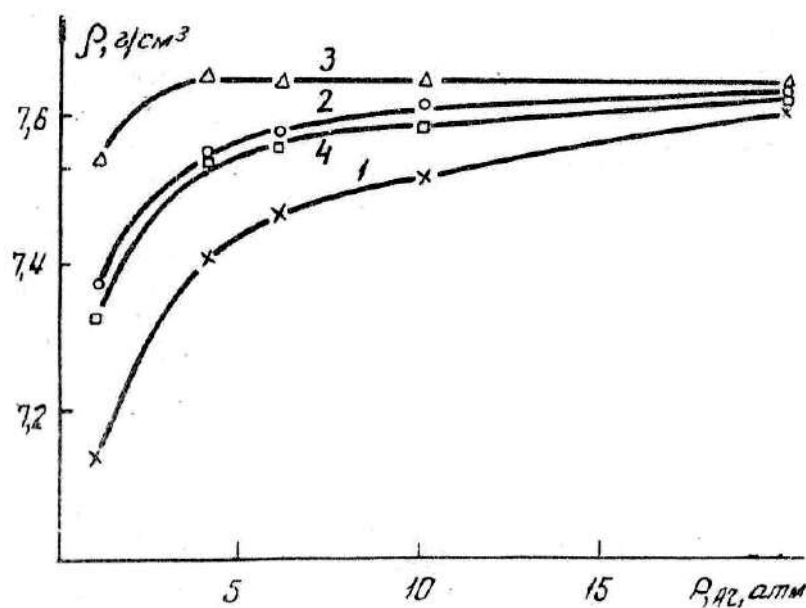
обожженных под небольшими давлениями и поэтому имеющих значительные потери окиси свинца, вызывает большой рост плотности.

В случае обжига при высоких давлениях толщина дефектного слоя, подлежащего удалению, уменьшается. Аналогичный рост плотности шлифованных образцов наблюдается при их обжиге под давлением аргона (фиг. 3), причем наиболее заметное увеличение плотности наблюдается в интервале давлений от 1 до 10 атм. Учитывая, что измерения проводились после шлифовки дефектного слоя, это повышение плотности керамики следует отнести за счет дополнительного спекания под давлением. Таким образом, в противоположность первичному обжигу под повышенным давлением газов, ведущему к росту пористости образцов, вторичный обжиг увеличивает плотность керамики.

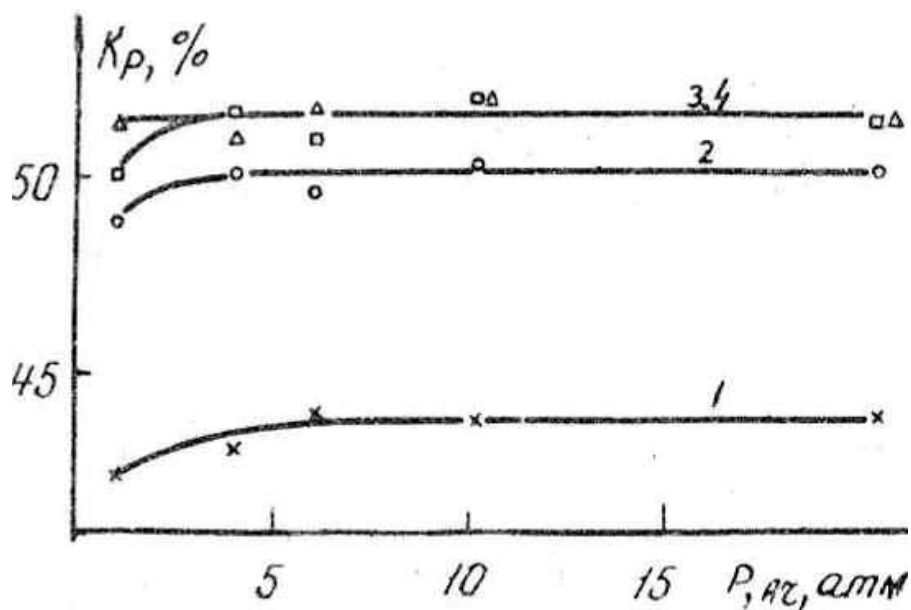


Фиг. 2. Влияние давления воздуха на плотность керамики состава 2, замеренную на образцах нешлифованных (1), после шлифовки на глубину 0,7 мм (2), после шлифования на глубину 1,2 мм (3). А - плотность образцов, дополнительно обожженных при 1 атм воздуха, в насыщенных парах окиси свинца. Температура обжига – 1260° С, время выдержки – 1 час, коэффициент заполнения объема печи – 0,010

Значительное улучшение электрофизических свойств при дополнительном обжиге в инертной среде с малым содержанием кислорода (аргон) под давлением 4 атм известно. Диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль при дополнительном обжиге под давлением возрастают ввиду уменьшения испарения окиси свинца по сравнению с дополнительным обжигом при 1 атм. Кроме этого, наблюдается рост радиального коэффициента электромеханической связи составов – 1, 2, 4 (фиг. 4).



Фиг. 3. Влияние давления аргона на плотность керамики составов 1, 2, 3, 4. Температура обжига – 1260° С, время выдержки 2 часа, коэффициент заполнения объема печи 0,13



Фиг. 4. Влияние давления аргона на радиальный коэффициент электромеханической связи керамики составов 1, 2, 3, 4. Температура обжига –  $1260^{\circ}\text{C}$ , время выдержки – 2 часа, коэффициент заполнения объема печи – 0,13

В результате проведенных исследований может быть рекомендован оптимальный интервал давлений газов при дополнительном обжиге равный 4 – 6 атм. При этих давлениях сочетается улучшение свойств за счет применения инертной среды, значительное уменьшение испарения свинца, увеличение плотности керамики и некоторый рост радиального коэффициента электромеханической связи.

В. А. Смирнов, Р. Я. Попильский

## ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКШЕЙСЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКИСИ СКАНДИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Развивающаяся техника предъявляет все более высокие требования к керамике чистых окислов, которым не всегда удовлетворяют традиционные виды керамики из MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, ZrO<sub>2</sub>, CaO. Это вызывает исследования, направленные, с одной стороны, на улучшение свойств керамики указанных окислов, а с другой стороны, исследуются свойства новых высокотемпературных окислов. Одним из таких малоизученных окислов является окись скандия. Из немногочисленных литературных данных известно, что она имеет высокую температуру плавления (~ 2500° С) [1], низкую упругость пара [2], сравнительно высокое электросопротивление при повышенных температурах ( $6 \cdot 10^2$  ом·см при 1600° С на воздухе) [3]. Окись скандия не имеет полиморфных превращений вплоть до 2400° С [4]. Высокая теплота образования (456 ккал/моль) [5] дает основание предполагать ее высокую устойчивость к восстановлению. Это позволяет предварительно оценить окись скандия как перспективный материал для исследования возможных областей использования в качестве высокотемпературного конструкционного материала.

В работе использовалась окись скандия марки «ОС-99» (ТУ 4854-57) с суммарным содержанием примесей < 0,3 %. Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляла ~ 11 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему поверхностному диаметру частиц 0,14 мкм. Однако при просмотре порошка под микроскопом видны частицы размером 8 – 15 мкм, которые представляют собой, вероятно,

агрегаты, состоящие из более мелких кристаллов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Окись скандия растворима в кислотах, что не позволяет применить технологию, предусматривающую помол металлическими шарами с последующей отмывкой. Предварительное измельчение, ее не проводилось, чтобы избежать загрязнения при воздействии каких-либо мелющих тел.

Для выбора температуры обжига образцов были сняты кривые непрерывной усадки на высокотемпературном dilatометре при скорости подъема температуры  $10 \text{ град/мин}$  на цилиндрах диаметром 8 мм и высотой 14 мм, отпрессованных при удельном давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ . Как видно из рис. 1, усадка начинается при  $1100^\circ \text{C}$ , более интенсивно протекает в интервале  $1800 - 2000^\circ \text{C}$  и заканчивается, при  $2000^\circ \text{C}$ . Однако образцы, обожженные при этой температуре, имели открытую пористость  $\sim 15 \%$ . Поэтому для получения спеченных образцов при приемлемых температурах обжига было изучено влияние давления прессования на плотность прессовок и обожженных образцов. Предварительно была подобрана оптимальная влажность масс с использованием в качестве связки раствора поливинилового спирта. Она составила  $\sim 10 \%$  при содержании ПВС – 1 %.

Образцы после предварительного выжигания связки при температуре  $1000^\circ \text{C}$  обжигались в вакуумной печи ТВВ-4 при  $1700, 1900$  и  $2100^\circ \text{C}$ . На рис. 2 показана зависимость плотности прессовок и обожженных образцов от давления прессования. Следует отметить существенную зависимость плотности прессовок от давления прессования, что наблюдалось и раньше для некоторых тонкозернистых порошков [6]. Образцы, спрессованные при удельном давлении  $4000 \text{ кг/см}^2$  и обожженные при  $2100^\circ \text{C}$ , имели нулевую открытую пористость и относительную плотность 0,97. В дальнейшем все опытные образцы, спрессованные при  $4000 \text{ кг/см}^2$ , обжигались в вакууме при  $2100^\circ \text{C}$  с выдержкой 2 ч.

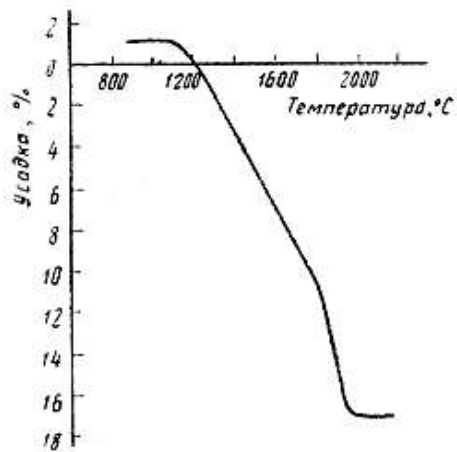


Рис. 1. Кривая непрерывной усадки

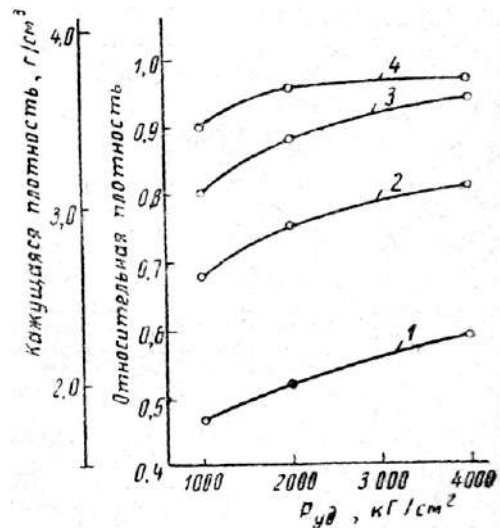


Рис. 2. Влияние давления прессования на плотность прессовок (1) и образцов, обожженных при 1700° (2), 1900° (3) и 2100° (4)

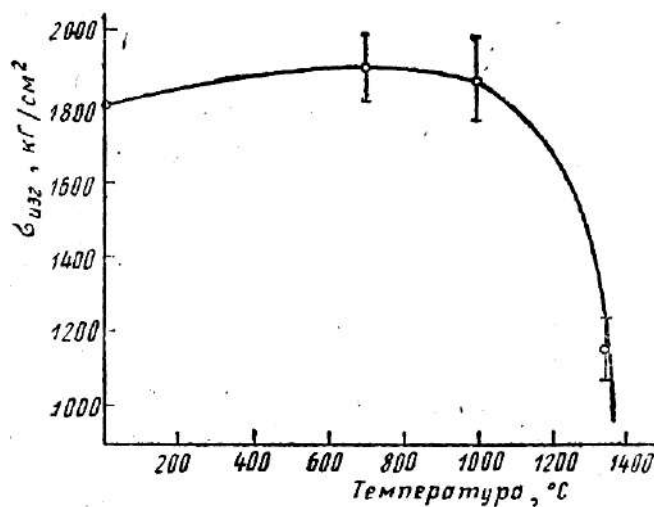


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе от температуры

Для спекшейся керамики из окиси скандия были определены следующие свойства: предел прочности при изгибе до 1350°, температура начала деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup>, коэффициент термического расширения.



Предел прочности при изгибе определялся при нагружении в трех точках на установке, состоящей из силитовой печи и рычажного нагрузочного устройства. В качестве образцов использовались балочки размером 35x35x3,5 мм, расстояние между опорами составляло 20 мм, скорость нагружения – 0,5 кГ/сек. Прочность вычислялась как среднее арифметическое из 8 – 10 параллельных испытаний. Относительная средняя квадратичная ошибка составляла 5 – 7 %. Результаты определения прочности представлены на рис. 3 и в таблице. По величине прочности спеченная окись скандия не уступает таким окислам, как  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $MgO$ , [6]. Это значение прочности сохраняется до 1000° С.

Температура начала деформации под нагрузкой определялась в высокотемпературной установке с вольфрамовым нагревателем и пуансонами из высокопрочного графита, позволяющей проводить испытания до 2500° С. До 2300° С не было обнаружено деформации образца, однако при более высокой температуре происходит его быстрое оплавление и разрушение в результате взаимодействия с графитом через газовую фазу и образования относительно легкоплавких карбидов скандия [8].

Материал	Кажущаяся плотность, $г/см^3$	Истинная пористость, %	Температура начала размягчения под нагрузкой $2 кг/см^2, °C$	Предел прочности при изгибе ( $кг/см^2$ ) при температуре, $°C$				КТР в интервале температур $20 - 900° C, град^{-1} \cdot 10^6$	Литературный источник
				20	700	1000	1350		
$Sc_2O_3$	3,7	3,0	>2300	1800 ± 110	1900 ± 90	1800	1150	7,8	-
$Al_2O_3$	3,8	4,2	1900	1520	-	950	610	8,5	[7]
BeO	2,8	5,9	2380	1330	-	850	350	9,3	[7]
MgO	3,4	3,1	2080	1100	-	870	750	13,4	[7]
$ZrO_2$ (ст. CaO)	5,3	4,6	2270	1530	-	-	-	10,7	[7]

Коэффициент термического расширения определялся на кварцевом dilatометре в интервале температур  $20 - 900° C$ . Кривая расширения имеет линейный характер, коэффициент расширения в указанном интервале температур составляет  $7,8 \cdot 10^{-6} град^{-1}$ , что несколько выше величины  $6,76 \cdot 10^{-6} град^{-1}$ , определенной рентгенографическим путем [9].

### Выводы

1. Получена спекшаяся керамика из окиси скандия с нулевой открытой пористостью и относительной плотностью 0,97, обжигом в вакууме. При  $2100° C$  образцов, отпрессованных при удельном давлении  $4000 кг/см^2$ .

2. Установлено благоприятное сочетание ряда свойств спеченной  $Sc_2O_3$ : температура начала размягчения выше, чем у  $Al_2O_3$ , CaO, и ниже, чем у MgO,  $ZrO_2$ ; коэффициент расширения меньше, чем у  $Al_2O_3$ , BeO,  $ZrO_2$ , MgO; по механической прочности при  $20° C$  не уступает

рассмотренным видам окисной керамики, а при температуре 1000 – 1350° С заметно превосходит их.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химия редких и рассеянных элементов. Под ред. К. А. Большакова, «Высшая школа», 1965.
2. Г. А. Семенов. ЖНХ, № 10, 10, 2390 (1965).
3. А. В. Зырин, В. А. Дубок, С. Г. Тресвятский. В сб. «Химия высокотемпературных материалов». Л., «Наука», 1967, стр. 59.
4. Foex Marc. Traverse Jean-Pierre. Rev. internat. hautes temperat. et refract., 3, 429, (1966).
5. Huber-Elmer J., Jr., Fitzgibbon George C., Head Earl L., Holley Charles E., Jr. J. Phys. Chem., 67, 1963.
6. Дж. Одеман. В сб. «Керамика», М., «Металлургия», 1967.
7. Е. С. Лукин. Автореферат канд. дисс. МХТИ, 1966.
8. Т. Я. Косолапова, Г. Н. Макаренко. В сб. «Редкие и редкоземельные элементы в технике». Киев, «Наукова Думка», 1964, стр. 94.
9. В. Н. Федосов, В. А. Лионо, А. П. Подольский. Изв. Вузов, Цветная металлургия, № 3, 131 (1964).

Л. Н. Попова, Р. Я. Попильский

## **О ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЯХ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - Yb_2O_3$**

Сведения о высокой электропроводности циркониевой керамики, стабилизированной окисью иттербия [1,2], послужили основанием для ее дальнейшего исследования. Некоторые данные по фазовым соотношениям в системе  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  приводятся в работах [3 – 8], указывающих на образование твердых растворов со структурой флюорита при содержании  $Yb_2O_3 > 10$  мол. %.

Данная работа ставила целью получение керамики на основе кубических твердых растворов в системе  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  и изучение их электропроводности с целью выявления состава с оптимальной проводимостью. В качестве исходных материалов использовались  $ZrO_2$  марки «ч» (99 %  $ZrO_2 + HfO_2$ ) и  $Yb_2O_3$  марки ИТ-1 (99,9 %  $Yb_2O_3$ ). Методика изготовления образцов, основанная на осаждении стабилизирующей добавки в виде гидроокиси в приготовленном шликере  $ZrO_2$ , описана в работе [9]. Некоторые характеристики керамики, полученной после обжига в пламенной печи при  $1730^\circ C$  с выдержкой при конечной температуре 4 ч с последующим естественным охлаждением без закалки, представлены в табл. 1.

Данные рентгенофазового анализа и дилатометрии (рисунок) показывают, что добавка  $> 8$  мол. %  $Yb_2O_3$ , полностью стабилизировала  $ZrO_2$ .

Таблица 1

## Некоторые характеристики исследуемых материалов

№ состава	Содержание $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , мол. %	Содержание $\text{YbO}_{1,5}$ , мол. %	Кажущаяся плотность, $\text{г/см}^3$	Открытая пористость, %	Данные рентгенофаз. анализа*
1	3,0	5,83	5,77	1,0	М + К
2	4,5	8,6	5,86	4,5	М + К
3	6,7	12,5	5,98	0,7	К + М
4	8,0	14,8	6,03	0,1	К
5	10,0	18,2	6,25	0,5	К
6	12,0	21,4	6,34	0,3	К

\* М – моноклинная фаза; К – кубическая фаза.

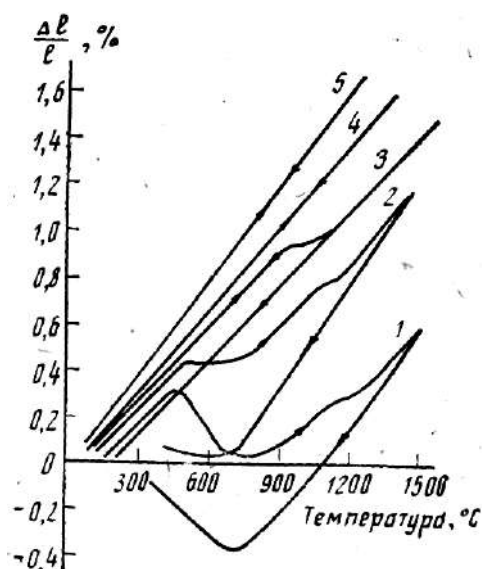


Рис. 1. Дилатометрические кривые керамики в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  (составы по таблице)

Составы с содержанием 3 и 4,5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  содержали две фазы и их дилатометрические кривые имели двухступенчатую петлю гистерезиса. Последнее, по-видимому, объясняется наличием моноклинной фазы с различным содержанием  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в кристаллической решетке  $\text{ZrO}_2$ . Для состава с 6,7 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наблюдается лишь небольшой излом на дилатометрической кривой расширения, что указывает на незначительное содержание моноклинной фазы.

Температура обратимого перехода моноклинной фазы в тетрагональную понижается с увеличением содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Измерение электропроводности составов проводилось на воздухе в диапазоне температур  $20 - 1500^\circ \text{C}$  двухзондовым методом на переменном токе частотой  $1000 \text{ гц}$  [10]. Составы 1, 2 и отчасти 3 имеют гистерезисную петлю (рис. 2), подтверждающую наличие в этих материалах моноклинной фазы; остальные кривые – для составов 4, 5 и 6 во всем температурном интервале подчиняются уравнению Аррениуса (табл. 2).

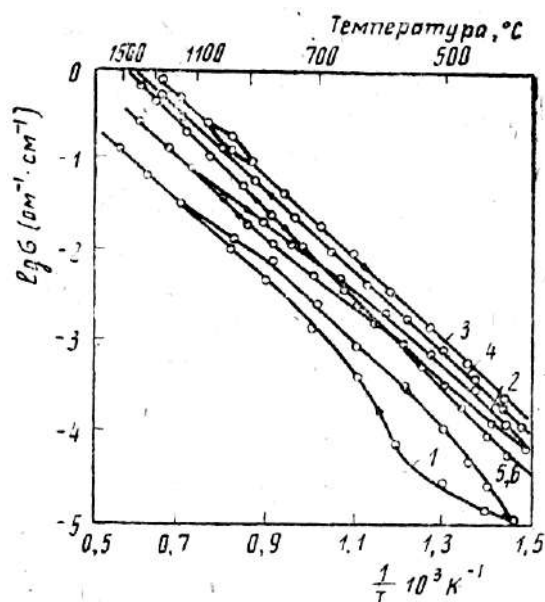


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости на воздухе

Максимальная и практически одинаковая величина проводимости при  $1000^\circ \text{C}$  (рис. 3) наблюдается у составов с 6, 7 и 8 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , ( $1,4 \cdot 10^{-1} - 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Величины электропроводности составов с 10 и 12 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  несколько ниже ( $< 1 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Полученные величины электропроводности находятся в соответствии с результатами работы [1].

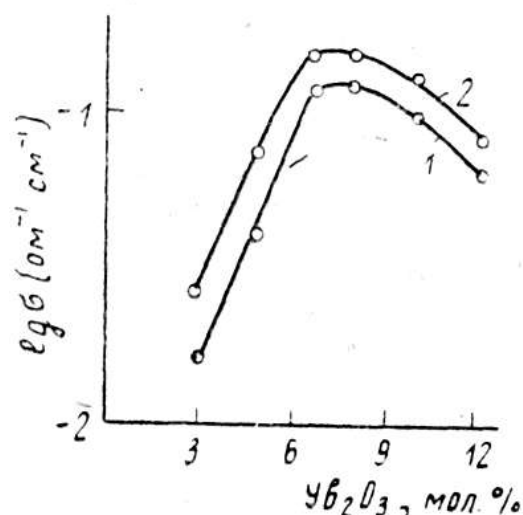


Рис. 3. Изотермы проводимости керамики в системе  $ZrO_2 - Yb_2O_3$ :  
 1 – 1000°; 2 – 1100°

### Выводы

1. Для практически полной стабилизации при температуре обжига 1730° С, необратимой в условиях естественного охлаждения и последующих циклов быстрого нагревания и охлаждения, керамика в системе  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  должна содержать не менее 8 мол. %  $Yb_2O_3$ .

2. При указанном содержании  $Yb_2O_3$  получается материал, проводимость которого подчиняется закону Аррениуса и одновременно является максимальной по своему значению.

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Duxon, L. D. La Grange, U. Merten, C. F. Miller, J. T. Porter. J. Electrochem. Soc., 110, 276 (1963).
2. D.W. Stricler, W. G. Carlson. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 286 (1965).
3. J. Lefevre. Ann. Chim., 8, 117 (1963).
4. R. Collongues, M. Perez Jorba, J. Lefevre. Bull. Soc. Chim. France, 1, 70 (1961).
5. R. Collongues, J. Lefevre, M. Perez Jorba, F. Queyroux. Bull. Soc. Chim. France, 1, 149 (1962).

6. M. Perez, Y. Jorba. *Ann. Chim.*, 7, 479 (1962).
7. R. Collongues, *Ann. Chim.*, 8, 395 (1963).
8. R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez Jorba, M. Jean-Claude Gilles. *Bull. Soc. Chim.*, vol. 4, 1141 (1965).
9. Л. Н. Попова, А. М. Демиденко, В. С. Бакунов, Р. Я. Попильский, Д. Н. Полубояринов. *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*, вып. 59, 150 (1969).
10. Л. Н. Демиденко и др. *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*, вып. 63, 121 (1969).



Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский,  
В. С. Бакунов

## **ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ**

Возможность использования твердых растворов на основе двуокиси циркония в качестве электродных материалов определяется (наряду с другими факторами) стабильностью в процессе службы их электрических характеристик, в частности, электропроводности. Имеющиеся данные [1, 2] о возможном электролизе циркониевой керамики при наложении постоянного тока явно недостаточны и этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса электролиза двуокиси циркония, стабилизированной CaO (10; 12,5; 15 мол. %), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8, 10, 12 мол. %) и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6, 9, 12, 15 мол. %), и установление зависимости его параметров от условий испытаний (температура, газовая среда, величина напряженности поля), а также структуры материала (концентрация и вид стабилизирующего окисла).

Измерения проводили на образцах диаметром и высотой 10 – 12 мм. В качестве исходного сырья использовали ZrO<sub>2</sub> марки «чистая» (99 % ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>), CaO – «х.ч.», Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y-1 и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – «ОС-99» (99 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Изготовление образцов осуществляли по технологии, описанной в работах [3 – 4]. Некоторые характеристики исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Основными показателями процесса электролитического разложения твердых растворов являются вольт-амперные характеристики образцов, а также кривые спадания тока во времени при

постоянном напряжении. При этом обычно наблюдаемое уменьшение тока при наложении постоянного напряжения на ионный кристалл сменяется при разложении материала аномальным ростом его во времени. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 – 4 и в табл. 2.

Таблица 1

Некоторые характеристики опытных образцов\*

Стабилизирующий окисел	Содержание стабилизирующего окисла, мол. %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	Относительная плотность	Размер кристаллов, мкм		
					min	Преоблад.	max
CaO	10	5,56	2,3	0,945	20	40-50	60
	12,5	5,26	0,8	0,920	10	20-30	50
	15	5,26	0,0	0,935	10	20-30	50
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	5,65	0,1	-	7	10	15
	9	5,47	0,0	-	7	10	18
	12	5,32	0,2	-	10	15	25
	15	5,19	0,2	-	25	40	70
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	5,49	0,0	0,945	1	-	3
	10	5,44	0,0	0,940	2	5-7	10
	12	5,32	0,0	0,920	2	5-7	10

\* По данным рентгенофазового анализа все составы полностью стабилизированы с образованием кубических твердых растворов.

Как следует из рис. 1, степень электролитического разложения, в данном случае аномальное возрастание тока при  $E = \text{const}$  во времени, двуокиси циркония является функцией как концентрации, так и вида стабилизирующего окисла: чем меньше радиус стабилизирующего катиона, выше его концентрация, тем меньше склонность твердого раствора к электролизу. Таким образом, устойчивость к электролизу возрастает в ряду стабилизирующих окислов CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2

Влияние газовой среды на изменение сопротивления исследуемой керамики во времени при  $E = 1$  в/см ( $1050^\circ \text{C}$ )

Состав твердого раствора	Уд. сопротивление, ом·см, от $\tau$ , мин					
	вакуум			воздух		
	0	4	8	0	4	8
$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	22	20	15	22	21	19
$Zr_{0,91}Sc_{0,09}O_{1,95}$	4	3,5	3,5	4	4	4

Величина критического напряжения разложения керамики данного состава определяется температурой и парциальным давлением кислорода в окружающей газовой среде. С увеличением напряженности поля выше критической при постоянной температуре (рис. 2) степень электролиза возрастает. С ростом температуры величина критического напряжения разложения снижается (рис. 2).

Газовая среда (вакуум –  $10^{-4}$  мм рт. ст. и воздух) существенным образом влияет на электролиз циркониевой керамики. В вакууме процесс электролиза идет более интенсивно, чем на воздухе (табл. 2). При этом установлено, что в вакууме процесс разложения идет более интенсивно на поверхности образца, а на воздухе – внутри его. Очевидно, в обоих случаях лимитирующим фактором процесса разложения является скорость обмена кислорода решетки с кислородом газовой фазы.

В результате проведенных экспериментов можно предположить, что явление электролитического разложения твердых растворов на основе  $ZrO_2$  заключается, вероятно, в потере решеткой твердого раствора кислорода по реакции  $O^{2-} \leftrightarrow O_{\text{газ}} + 2e^-$ , что соответствует восстановлению катиона  $Zr^{4+} + xe^- \leftrightarrow Zr^{4-x}$  [1, 2].

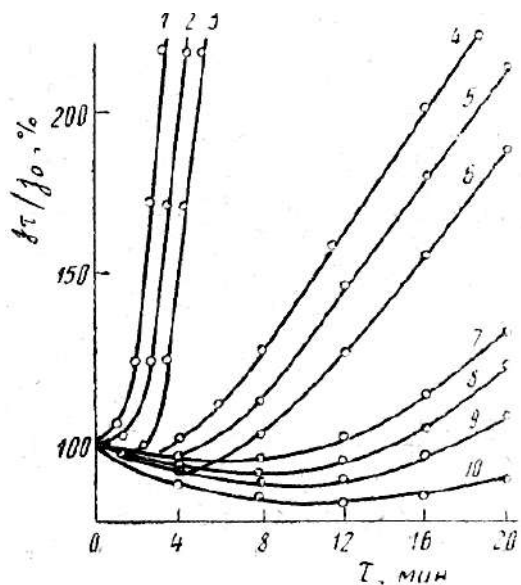


Рис. 1. Кривые

относительного изменения тока в системах  $ZrO_2 - MeO$  ( $Me_2O_3$ ), характеризующие процесс электролиза (вакуум;  $880^\circ C$ ;  $E \approx 1$  в/см). 1 – 10; 2 – 12,5; 3 – 15 мол. % CaO; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 12 мол. %  $Y_2O_3$ ; 7 – 6; 8 – 9; 9 – 12; 10 – 15 мол. %  $Sc_2O_3$

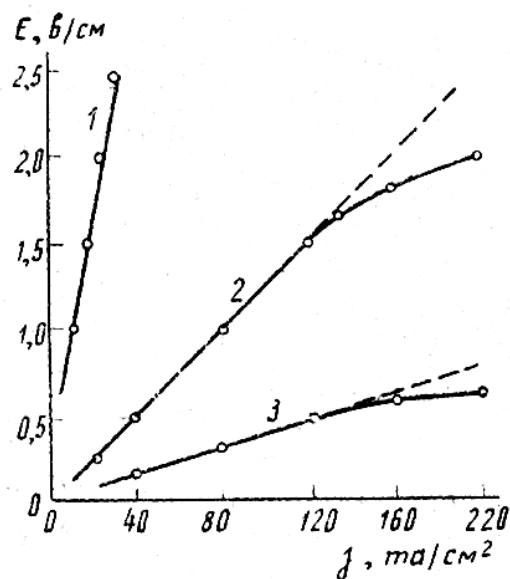


Рис. 2. Вольт-амперная

характеристика твердого раствора состава (вакуум). Температура,  $^\circ C$ : 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

В результате увеличения количества электронных носителей зарядов проводимость электролизованного образца резко увеличивается, этим и объясняется отклонение от закона Ома, наблюдаемое на рис. 1 и 2. Подтверждением потери кислорода в вакууме твердым раствором является уменьшение веса образца в процессе его разложения. Потери в весе в вакууме определялись по повторному окислению при  $1000^\circ C$  на воздухе восстановленного образца (рис. 3). Очевидно, в процессе электролиза происходит восстановление катиона циркония, так как его ионизационный потенциал выше, чем потенциал Ca, Y, Sc.

Вследствие наложения постоянного поля происходит перераспределение зарядов по длине образца. При этом у анода имеет место повышенная концентрация анионов кислорода, а у катода – пониженная. Таким образом, восстановление катиона циркония развивается у катода и его фронт движется к аноду. Визуальным признаком процесса электролиза является потемнение образца (рис. 4).

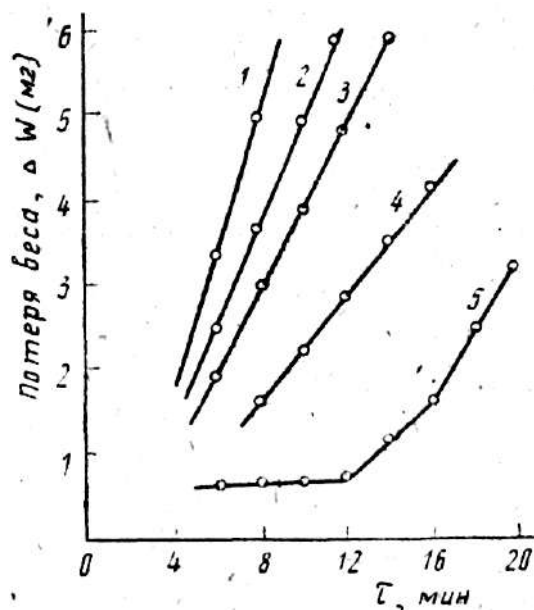


Рис. 3. Зависимость потери веса образцов твердых растворов от времени наложения постоянного поля (вакуум; 880° С;  $E \sim 1$  в/см). 1 – 10; 2 – 12,5; 3 – 15 мол. % CaO; 4 – 8 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 9 мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Петрографическими исследованиями установлено, что электролитическое разложение циркониевой керамики начинается на границах зерен и движется к их центрам.

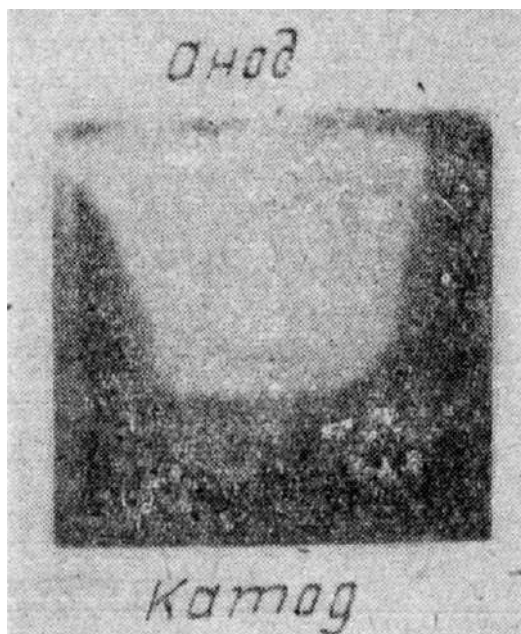


Рис. 4. Фотография образца состава  $Zr_{0,91}Sc_{0,09}O_{1,95}$  после электролиза в течение 5 мин при  $1000^\circ$  в вакууме ( $E \approx 1$  в/см)

Как следует из приведенных данных, в процессе разложения непрерывно изменяется величина проводимости.

Было замечено, что со временем процесс разложения не затухает, а на оборот, характеризуется все возрастающей скоростью. В конечном итоге, восстановление катиона циркония не может не сказаться также и на других свойствах материала.

#### **Выводы**

1. Изучено явление электролитического разложения  $ZrO_2$ , стабилизированной  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ . Устойчивость твердых растворов к электролизу возрастает в ряду стабилизирующих окислов:  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ .

2. Степень электролиза увеличивается с ростом температуры и напряженности поля; она значительно выше в вакууме, чем на воздухе.

3. Явление электролиза заключается в потере аниона кислорода решеткой твердого раствора, что эквивалентно восстановлению катиона циркония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Guillon et al. C. r., 268, 616 (1966).
2. C. Beranger, P. Desmerescaux, P. Lacombe. C. r., 259, 1961 (1965).
3. Л. Н. Попова, Л. М. Демиденко и др. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 59, 150 (1969).
4. И. М. Демонис, Р. Я. Попильский. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 55, 151 (1967)

В. С. БАКУНОВ, Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Н. Н. УСТЮЖАНИНА

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ**

Высокотемпературная пластическая деформация поликристаллической окисной керамики в области невысоких напряжений связана в основном с диффузионными явлениями, происходящими в материале при его нагружении [1 – 3]. Установлено, что основным механизмом, определяющим скорость пластической деформации при высоких температурах, является объемная диффузия [3 – 5], которая осуществляется главным образом переходом атомов по вакантным узлам кристаллической решетки, причем диффузия вакансий может быть причиной вязкого течения материала [6].

Высокотемпературная пластическая деформация (ползучесть) поликристаллической керамики на основе  $Al_2O_3$  технической чистоты изучалась ранее [3, 7].

В результате исследований было установлено, что механизмом, лимитирующим скорость процесса, является диффузионно-вязкое течение. Небольшие добавки (до 1 вес. %) второго компонента к материалам технической чистоты практически не влияют на скорость деформации при данной температуре и нагрузке в том случае, если добавка не образует стеклофазы и не является источником возникновения вакансий, особенно неравновесных, в процессе испытания [7].

Представляет интерес изучение пластической деформации материалов повышенной чистоты, которое, в частности, позволит судить



о влиянии совокупности примесей, обычно присутствующих в керамике, на скорость ее деформации и, следовательно, на протекание некоторых диффузионных процессов.

В настоящей статье приведены результаты определения скорости деформации поликристаллической особо чистой (ос.ч.) корундовой керамики, а также этой керамики с добавкой MgO. Исходная окись алюминия, по паспортным данным ИРЕА, содержала менее  $5 \cdot 10^{-5}$  % примесей по отдельным элементам; их сумма не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  %.

Окись алюминия ос. ч. обжигали при  $1500^\circ \text{C}$  в воздушной среде в течение 2 ч, затем размалывали сухим способом в шаровой мельнице. Для этого в металлический корпус мельницы помещали корундовый стакан из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Г-00. Мелющие тела в виде цилиндров диаметром и высотой 8 мм прессовали при  $1000 \text{ кг/см}^2$  из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ос.ч. и обжигали при  $1850 - 1900^\circ \text{C}$  в вакуумной печи. Продолжительность помола исходной окиси алюминия составляла 60 ч при соотношении материал:шары = 1:2. Удельная поверхность порошка после помола  $2,36 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Образцы изготовляли полусухим методом на гидравлическом прессе под давлением  $1000 \text{ кг/см}^2$  в прессформах, облицованных органическим стеклом. Влажность масс 10 – 12 %. В качестве связки добавляли 5 %-ный раствор поливинилового спирта (до 0,6 % на сухое вещество). Добавку MgO в количестве 0,3 % вводили в массу в виде раствора соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  х.ч. После предварительного обжига при  $1200^\circ \text{C}$  в течение 2 ч (для выжигания связки, а также разложения сернокислой соли) образцы обжигали в вакуумной печи ТВВ-5 при  $1850$  и  $1900^\circ \text{C}$  в течение 2 ч. Изготовленные образцы содержали не более  $4 \cdot 10^{-3}$  % примесей, причем количество отдельных элементов не превышало  $1 \cdot 10^{-3}$  %.

Для сравнения были изготовлены образцы из массы на основе технического глинозема Г-00 по обычно принятой технологии. В таких

образцах содержание отдельных элементов (Ca, Mg, Si, Fe) составляло до 0,02 %, а сумма примесей около 0,1 – 0,2 %.

Характеристика образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика образцов

Номер массы	Материал	Добавка MgO, % (вес.)	Относительная плотность, %	Размер зерен, мкм			Предел прочности при изгибе*, кг/см <sup>2</sup>	
				Ср.	min	max	20° С	1300° С
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осч	-	95,0	30-40	15	≤100	2500	1750
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осч	0,3	97,0	20-30	10	60	2600	2000
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осч	0,3	99,3	30-40	15	≤100	-	-
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Г-00	-	95,8	200	20	350	1250	750

\* Определен на балочках размером 3,4 × 3,4 × 3,4 мм.

Результаты испытаний на деформацию под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> показали, что температуры начала размягчения во всех массах составляют 1880 – 1900° С, т.е. практически одинаковы и находятся в той же области значений, что и у материалов технической чистоты. Таким образом, эти определения не выявляли заметных различий в поведении керамики в зависимости от чистоты материала.

Ползучесть исследовали на призматических образцах размерами 7 × 7 × 70 мм в инертном газе (гелии) в интервале 1700 – 1900° С. Образцы нагружали по методу четырехточечного изгиба (чистый изгиб); нагрузка составляла 7 – 25 кг/см<sup>2</sup>. Определяли изменение скорости деформации образца при небольших приращениях температуры (примерно на 50° С) или нагрузки (примерно на 7 – 10 кг/см<sup>2</sup>). При

данных условиях (температура, нагрузка) измеряли прогиб образца во времени.

На основании результатов строили кривые деформации, по которым затем рассчитывали скорость установившегося периода. Погрешность в измерении деформации составляла до 5 – 7 % (отн.).

Величину действующего напряжения вычисляли по формуле для чистого изгиба без учета перераспределения напряжений по высоте образца при наличии пластической деформации [3, 8]:

$$\sigma = \frac{3Pl}{bh^2},$$

где  $\sigma$  – напряжение,  $\text{кГ/см}^2$ ;

$P$  – действующее усилие,  $\text{кГ}$ ;

$l$  – плечо силы,  $\text{см}$ ;

$b$  и  $h$  – ширина и высота образца,  $\text{см}$ .

В предположении, что образец в той части, где происходит чистый изгиб, изгибается по дуге окружности и величина прогиба мала по сравнению с радиусом кривизны образца, скорость деформации рассчитывали по формуле

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{4hd}{\tau L^2}$$

где  $\varepsilon$  – деформация;

$\dot{\varepsilon}$  – скорость деформации,  $\text{мм/мм}\cdot\text{ч}$ ;

$\tau$  – время,  $\text{ч}$ ;

$d$  – стрела прогиба образца на участке чистого изгиба,  $\text{см}$ ;

$L$  – расстояние, на котором происходит чистый изгиб, т.е. расстояние между верхними (нагружающими) опорами,  $\text{см}$ .

При испытаниях были получены кривые деформации, типичные для диффузионного крипа [9]: стадия неустановившейся ползучести отсутствовала почти полностью, вся деформация накапливалась за

второй период. Следует отметить, что авторы статьи не ставили целью изучение разрушения при ползучести, поэтому значительного деформирования образцов при испытаниях не допускали и полученные кривые деформации не имели третьей стадии ползучести.

Результаты измерений обрабатывали по полуэмпирическому закону ползучести для сравнительно небольших напряжений [10]:

$$\dot{\varepsilon} = S e^{-Q/RT} \sigma^n$$

где  $T$  – температура, °К;

$S$ ,  $Q$ ,  $n$  – константы для данного материала и условий испытаний ( $Q$  – энергия активации,  $S$  – так называемый «структурный фактор»,  $n$  – величина, изменяющаяся в зависимости от механизма деформации).

Результаты определения скорости деформации материала на основе  $Al_2O_3$  повышенной чистоты показаны в виде температурной зависимости на рис. 1 и в виде зависимости от нагрузки – на рис. 2. Для сравнения показаны подобные зависимости для материала технической чистоты с примерно такими же размерами зерен (и одинаковой энергией активации процесса).

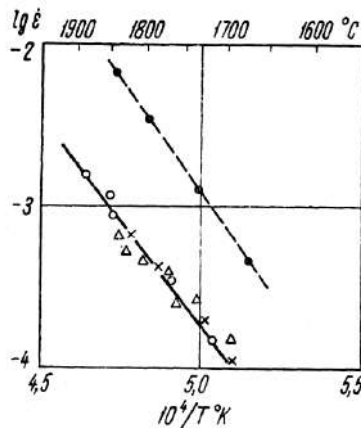


Рис. 1. Температурная зависимость скорости деформации особо чистой окиси алюминия;  $\sigma \approx 25 \text{ кГ/см}^2$ :

○, X –  $Al_2O_3$  ос.ч.;  $\Delta$  –  $Al_2O_3$  ос.ч. с добавкой 0,3 % MgO; ● –  $Al_2O_3$  Г-00 [7]

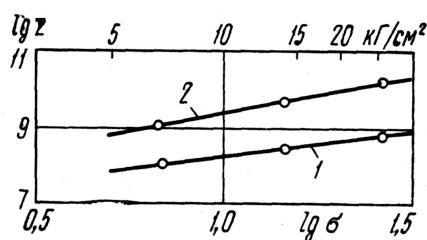


Рис. 2. Зависимость  $\lg Z - \lg \sigma$ : 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ос.ч.; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Г-00

Чтобы исключить влияние температуры, зависимость скорости деформации от напряжения была представлена как  $Z = z(\sigma)$ , где  $Z$  – параметр Зенера – Холломана [11], вычисляемый по формуле  $Z = \dot{\epsilon} \cdot e^{-Q/RT}$ , Таким образом, при соблюдении указанного эмпирического закона  $Z = S \cdot \sigma^n$  и  $\lg Z = \lg S + n \lg \sigma$ .

Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные данные связаны прямолинейной зависимостью, т. е. подчиняются эмпирическому закону ползучести.

Следует отметить, что скорость деформации при данной нагрузке и температуре заметно меньше для более чистого материала; расхождения достигают примерно порядка величины.

Энергия активации ползучести материала особой чистоты составляет 100 – 120 ккал/моль, величина экспоненты  $n = 1,2 - 1,3$  и  $\lg S = 6 - 7$ .

По зависимости от напряжения материал особой чистоты почти не отличается от технического (на основе глинозема Г-00). Величины  $Q$  и  $n$  для материалов повышенной чистоты и технического практически имеют одинаковые значения. Наблюдаемое снижение скорости деформации чистого материала вызвано меньшей величиной  $S$ .

На рис. 1 показана также скорость деформации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ос.ч. с добавкой 0,3 % (вес.)  $\text{MgO}$ .

Микроструктура (по величине зерен) этих образцов такая же, как у образцов без добавки. Введение MgO практически не влияет на скорость деформации материала.

Скорости деформации исследованных материалов, экстраполированные на одинаковые температуры, сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость деформации  $\dot{\varepsilon} \times 10^3$  мм/(мм·ч),  $\sigma = 25$  кг/см<sup>2</sup> (по данным, экстраполированным на одинаковые температуры)

Номер массы	Температура, °С				
	1700	1750	1800	1850	1900
1	0,13	0,25	0,48	0,95	1,58
2	0,63	1,07	2,00	3,53	6,30
3	0,14	0,27	0,45	0,89	-
4	0,80	1,66	3,38	8,00	-

Из рис. 3 видно, что уменьшение размера кристаллов чистого материала приводит к увеличению скорости его деформации при данной нагрузке и температуре; энергия активации процесса при этом практически не изменяется.

Скорость деформации чистого материала при данном размере зерен примерно на порядок величины меньше, чем у материала технической чистоты (рис. 4). Ползучесть образцов из технического глинозема, обожженных совместно с материалом повышенной чистоты, удовлетворительно совпадает с результатами, полученными ранее [7]. При этом скорость деформации примерно обратно пропорциональна квадрату максимального размера зерен материала.

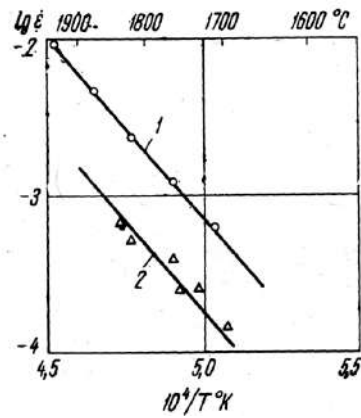


Рис. 3. Температурная зависимость скорости деформации  $\dot{\epsilon}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ос.ч. с добавкой 0,3 % MgO;  $\sigma \approx 25 \text{ кг/см}^2$ : 1 – кристаллы 10 – 60 мкм; 2 – кристаллы 15 – 100 мкм

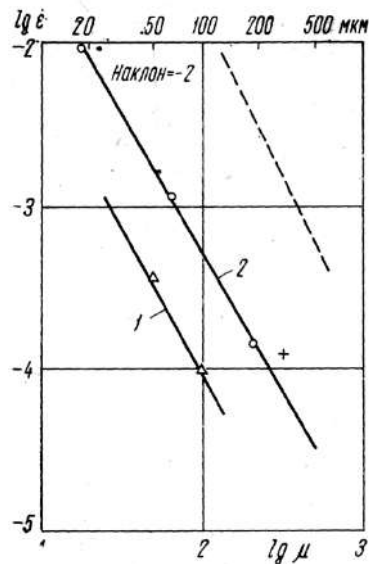


Рис. 4. Зависимость скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  от размера зерен материала  $\mu$ , мкм, при  $1650^\circ \text{C}$  и напряжении  $25 \text{ кг/см}^2$ : 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ос.ч.; 2 – технический глинозем; O – по данным [7]; + – по данным авторов статьи

Таким образом, влияние основных факторов (температура, напряжение, размер зерна), установленное для материала технической чистоты, полностью сохраняется при испытании особо чистого материала, что является следствием сохранения диффузионного механизма ползучести.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что диффузионные процессы в чистых материалах протекают несколько медленнее, чем в присутствии большего количества примесей. В первом приближении это можно объяснить меньшей дефектностью (искаженностью) кристаллической решетки чистого материала, что снижает диффузионную подвижность ее элементов. Такое объяснение подтверждается также некоторыми данными о влиянии температуры на прочность особо чистой керамики (см. табл. 1). Уменьшение прочности при 1300° С для материала особой чистоты составляет 25 – 30 %, а для материала технической чистоты 40 %, хотя последний является более крупнозернистым. Известно [12], что прочность крупнозернистых материалов снижается с ростом температуры меньше. Следовательно, можно полагать, что именно дефектность структуры, обусловленная наличием примесей, снижает механическую устойчивость решетки при высоких температурах. Незначительное влияние MgO на скорость деформации (если некоторое влияние и наблюдается, то оно вполне соответствует уменьшению размеров зерна), по-видимому, обусловлено тем, что ионы магния, как правило, не входят в решетку корунда [13,14]. Оставаясь преимущественно на границах зерен в форме шпинели, окись магния не должна влиять на скорость объемной самодиффузии.

### **Выводы**

Скорость деформации корундовой керамики на основе материала повышенной чистоты меньше, чем у керамики из технического глинозема, содержащей различные примеси в общем количестве 0,1 – 0,2 %.

Значение величин  $Q$  и  $n$ , входящих в эмпирический закон ползучести, а также зависимость скорости деформации от размера зерен керамики, практически не изменяются при использовании особо чистого материала по сравнению с материалом технической чистоты. В то же



время величина фактора  $S$  для чистых материалов несколько меньше, что приводит к общему снижению скорости деформации такой керамики. Добавка MgO, вводимая для регулирования кристаллической структуры корундовой керамики, не оказывает того отрицательного влияния на ее ползучесть, какое вызывается обычными неконтролируемыми примесями в исходном техническом сырье. Можно предполагать, что влияние на ползучесть примесей, содержащихся в корундовой керамике технической чистоты, связано с увеличением кажущейся скорости объемной диффузии в кристаллической решетке корунда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coble R. L. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 6, p. 1679.
2. Vasilos I. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, № 4, p. 203.
3. Warshau S. I., Norton F. H. J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, № 10, p. 479.
4. Coble R. L., Guerard Y. H. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, v. 46, № 7, p. 353.
5. Кайнарский И. С. и др. Труды УНИИО, 1965, вып. 8, с 3.
6. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, 1962.
7. Бакунов В.С., Полубояринов Д.Н. Огнеупоры, 1967, № 1, с 39.
8. Wachtman I. V., Maxwel L. H. Bull. ASTM, 1956, v. 24 (211), p. 38.
9. Дорн Дж. Э., Моут Д. В. сб. «Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов». Изд-во «Металлургия», 1966.
10. Дорн Дж. Э. В сб. «Ползучесть и возврат». Metallurgizdat, 1961.
11. Zener C., Holloman I. A. Trans. Amer. Soc. Met., 1944, v. 33, p. 163.
12. Spriggs R. M. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, № 7, p. 323.
13. Coble R. L. J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, p. 123.
14. Дегтярева Э. В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, № 2, с. 281.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, В. А. СМИРНОВ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА ИЗ ОКИСИ СКАНДИЯ**

Окись скандия имеет высокую температуру плавления ( $\sim 2500^\circ \text{C}$ ) [1 – 3], значительную теплоту образования ( $456 \text{ ккал/моль}$ ) [4], она не подвержена полиморфным превращениям [5]. Это указывает на целесообразность исследования условий получения и основных физико-технических свойств керамики из окиси скандия. В литературе почти нет сведений о получении и свойствах керамики из  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , имеются лишь данные определения электропроводности спеченной окиси скандия [6].

Для получения керамики использовали окись скандия марки ОС-99 (ТУ 4854-7) с содержанием примесей менее 0,3 %. Она представляет собой белый, рыхлый, легко расслаивающийся порошок насыпным весом примерно  $0,75 \text{ г/см}^3$ . Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет приблизительно  $11 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует расчетному среднему поверхностному диаметру частиц около  $0,15 \text{ мкм}$ . Удельная поверхность, определенная на приборе ПСХ-2, равняется примерно  $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такое большое различие в величинах удельной поверхности свидетельствует о сильной агрегации частиц  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , что подтверждается при просмотре под микроскопом.

Окись скандия растворима в кислотах, поэтому помол стальными мелющими телами с последующей отмывкой от железа невозможен. Применение других мелющих тел также привело бы к загрязнению материала. Поэтому для изготовления образцов использовали исходный порошок.

Исследование спекания показало [7], что плотность сырца и обожженных образцов в значительной мере зависит от давления прессования.

Плотность образцов, обожженных при  $1900^{\circ}\text{C}$ , существенно повышается с увеличением давления прессования вплоть до  $4000\text{ кг/см}^2$ , обожженных при  $2100^{\circ}\text{C}$  – вплоть до  $2000\text{ кг/см}^2$ . Огневая усадка несколько снижается с повышением давления прессования. Так, для образцов, обожженных при  $2100^{\circ}\text{C}$  и спрессованных под давлением  $1000\text{ кг/см}^2$ , она составляет примерно 20 %; спрессованных под давлением  $4000\text{ кг/см}^2$  – около 16 %.

Образцы на связке из 5 %-ного раствора поливинилового спирта в количестве 1 % на сухое вещество, спрессованные под давлением  $4000\text{ кг/см}^2$  и обожженные в вакууме при  $2100^{\circ}\text{C}$  с 2-ч выдержкой, имели относительную плотность 0,96 – 0,97 при нулевой открытой пористости. Необходимость большого давления прессования и высокой температуры обжига для полноты спекания обусловлена, по-видимому, тем, что материал не подвергался предварительному помолу. Можно полагать, что при разработке соответствующей технологии измельчения давление прессования и температура обжига могут быть снижены.

Просмотр аншлифов показал, что средний размер зерен спекшейся окиси скандия равен 25 мкм. Зерна изометричные; поры округлой формы размером до 5 мкм расположены по границам зерен.

На спеченных образцах определяли термомеханические, термические, электрические и некоторые химические свойства.

Предел прочности при изгибе определяли в силитовой печи, позволяющей проводить испытания до  $1450^{\circ}\text{C}$ . Нагружение производили в трех точках при помощи рычажного устройства. Скорость нагружения составляла  $0,5\text{ кг/сек}$ . В качестве образцов

использовали балочки размерами 35x3,5x3,5 мм. Как видно из рис. 1, окись скандия сохраняет большую прочность до 1000° С.

Модуль упругости образцов определяли статическим методом путем измерения прогиба при центральном нагружении диска диам. 32 мм и толщиной примерно 1 мм, лежащего на трех точечных опорах. Результаты определения<sup>1</sup> приведены в табл. 1.

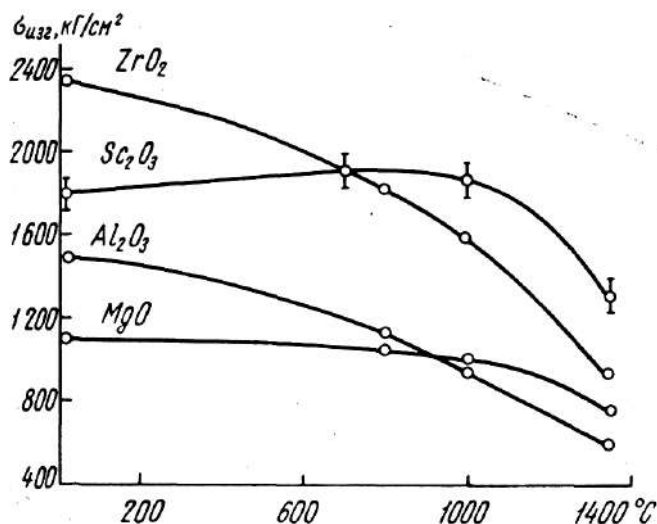


Рис. 1. Температурная зависимость предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  окиси скандия и для сравнения других огнеупорных материалов [8]

Средний коэффициент термического линейного расширения, измеренный на кварцевом дилатометре, в интервале 20 – 900° С равнялся  $7,5 - 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Средний коэффициент расширения в интервале 20 – 1800° С, измеренный на высокотемпературном графитовом дилатометре, составлял  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Коэффициент термического расширения  $Sc_2O_3$  меньше, чем у  $MgO$  ( $13,4 \cdot 10^{-6}$  [8]),  $BeO$  ( $9,3 \cdot 10^{-6}$  [8]),  $Al_2O_3$  ( $8,5 \cdot 10^{-6}$  [8]).

<sup>1</sup> Образец испытан в Научно-исследовательском институте электровакуумного стекла.

Коэффициент теплопроводности определяли<sup>2</sup> по методу стационарного теплового потока [10] на образцах диам. 30 и высотой примерно 10 мм (рис. 2).

Таблица 1

Модуль упругости спеченной Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и для сравнения других огнеупорных окислов [9]

Материал	Модуль упругости $E \cdot 10^{-6}$ , кг/см <sup>2</sup> , при температуре, °С				
	20	200	400	600	800
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03	1,81	1,79	1,79	1,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,82	3,80	3,70	3,60	3,45
MgO	2,14	-	2,10	-	1,93
BeO	3,1	3,1	3,1	3,1	2,8

Низкие значения модуля упругости и коэффициента термического расширения дают основание считать, что в условиях, когда перепад температур в изделии в основном определяется интенсивностью внешнего теплообмена, керамика из окиси скандия будет характеризоваться лучшей термической стойкостью в сравнении с керамикой из других окислов. Однако малая теплопроводность должна значительно ухудшить относительную термическую стойкость в условиях, когда распределение температур в изделии существенно зависит от внутренней теплопередачи.

Температуру начала деформации под нагрузкой определяли на установке, позволяющей проводить испытания до 2500° С [11]. До 2300° С не было обнаружено деформации образца. Однако дальнейшее повышение температуры приводило к его быстрому плавлению вследствие образования легкоплавких карбидов скандия путем взаимодействия через газовую среду с графитом нагружающих пуансонов [12].

<sup>2</sup> Определение проводилось в ГИЭКИ.

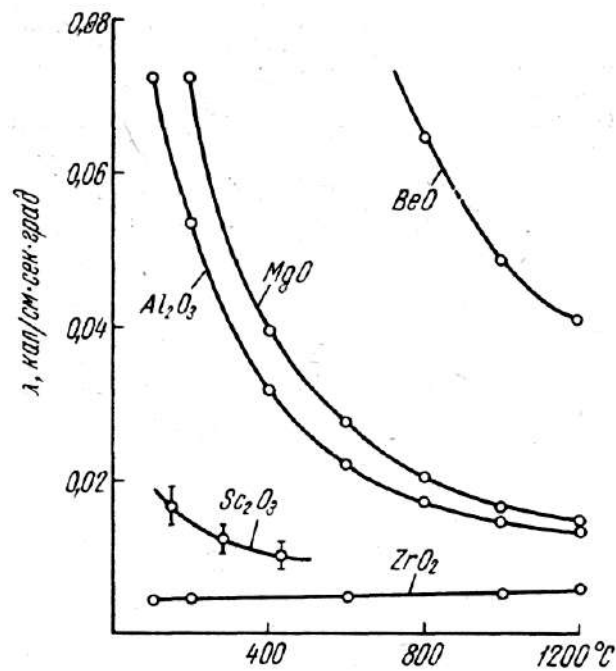


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  окиси скандия и для сравнения других окислов [9]

Для исследования испарения был выбран как наиболее простой метод испарения с открытой поверхности (метод Ленгмюра) [13]. Испытания проводили в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4} - 10^{-5}$  мм рт. ст. В качестве образцов использовали диски диам. 13 и толщиной 1,0 – 1,5 мм. На рис. 3 показана зависимость потери веса образца с единицы поверхности от времени при различных температурах. Скорость испарения  $G$  рассчитывали по формуле

$$G = \frac{\Delta P}{S\tau},$$

где  $\Delta P$  – изменение веса образца, г;

$\tau$  – время, сек;

$S$  – площадь образца, см<sup>2</sup>.

На рис. 4 и 5 показана зависимость скорости испарения окиси скандия от температуры, которая может быть представлена уравнением

$$\lg G = -\frac{37000}{T} + 10,1 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}).$$

Исходя из того, что окись скандия испаряется в основном в виде ScO [14], рассчитана упругость пара ScO при различных температурах по формуле [15]:

$$P = \frac{G}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

или с учетом размерностей

$$P = 7,4 \frac{G}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

где  $G$  – скорость испарения,  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ ,

$R$  – газовая постоянная,  $\text{кГ} \cdot \text{м}/(\text{град} \cdot \text{моль})$ ,

$T$  – температура,  $^{\circ}\text{К}$ ,

$M$  – молекулярный вес пара,

$\alpha$  – коэффициент аккомодации (принят равным 1).

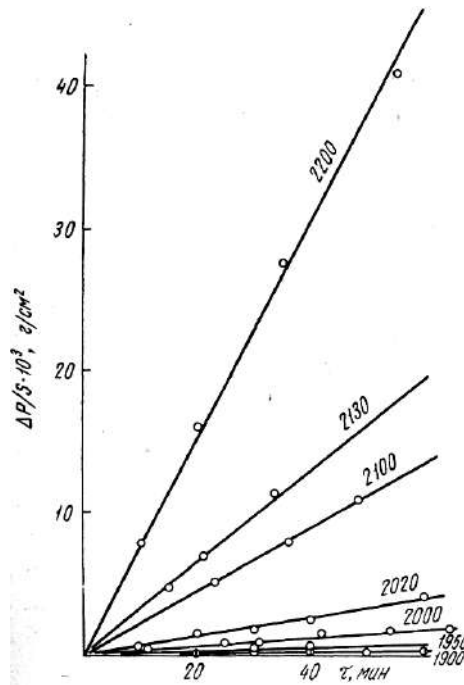


Рис 3. Потери веса с единицы поверхности образца в зависимости от температуры (цифры на кривых,  $^{\circ}\text{C}$ ) и времени

Зависимость упругости пара ScO от температуры показана на рис.

6. Она может быть представлена уравнением

$$\lg P = -\frac{37400}{T} + 12,3 \text{ мм. рт. ст.}$$

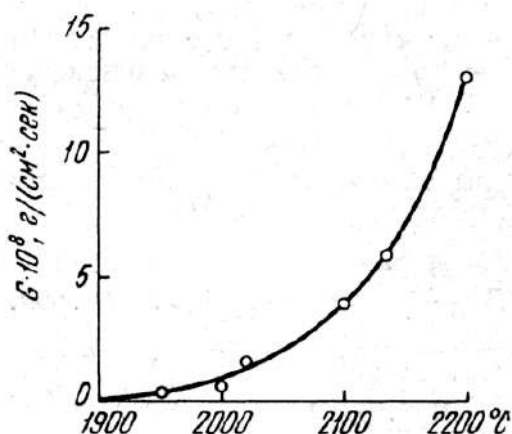


Рис. 4. Зависимость скорости испарения Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры

Электропроводность измеряли по методу сравнения [16], выбранному с учетом определяемых сопротивлений ( $10 - 10^{14}$  ом). Измерения проводили на постоянном токе и переменном частотой 1000 гц попеременно в процессе одного испытания. Продолжительность каждого измерения составляла 3 сек. Импульсное приложение напряжения позволяло исключить влияние приэлектродной поляризации на измеряемое сопротивление. Испытание проводилось в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4} - 10^{-6}$  мм рт. ст. до температуры 1800° С. Зависимость электропроводности от температуры показана на рис. 7. Для области собственной проводимости она может быть выражена уравнением

$$\lg \sigma = -\frac{14700}{T} + 4,66.$$

Энергия активации проводимости, рассчитанная для области собственной проводимости по наклону прямой  $\lg \sigma - 1/T$  составляет 2,9 эв, что соответствует данным ранее выполненных определений [6].



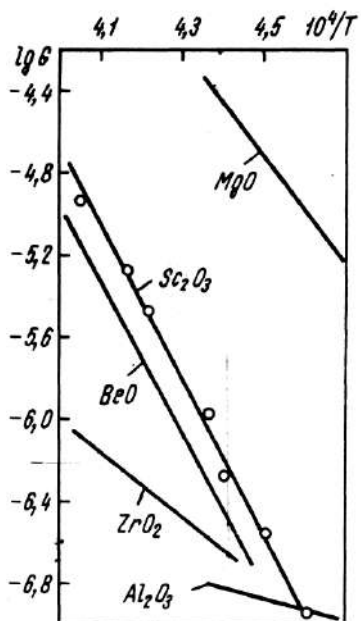


Рис. 5. Температурная зависимость скорости испарения  $Sc_2O_3$ ,  $g/(cm^2 \cdot сек)$ , и для сравнения других окислов [8]

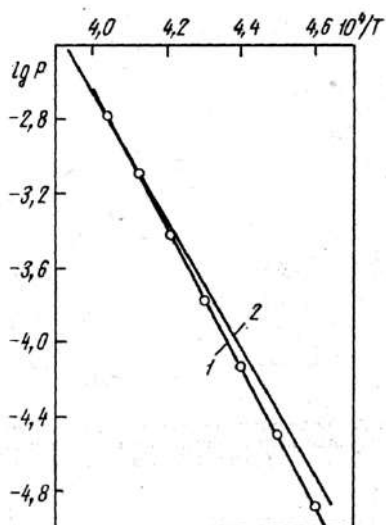


Рис. 6. Зависимость упругости пара  $ScO$ ,  $мм рт. ст.$ , от температуры:

1 – результаты авторов; 2 – данные литературы [14]

Учитывая часто возникающие требования совместной службы высокоогнеупорных окислов в контакте с различными материалами при

высоких температурах, изучалось взаимодействие  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с тугоплавкими металлами и графитом.

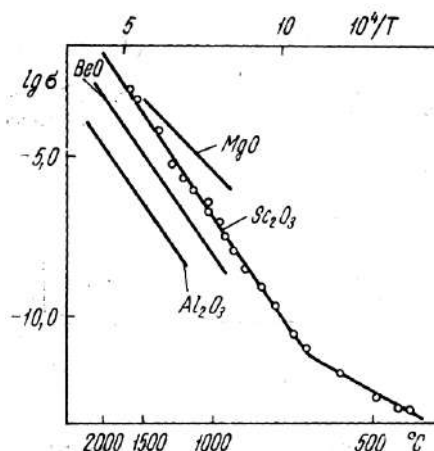


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности окиси скандия,  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , и для сравнения других окислов [9]

В качестве материалов для изучения взаимодействия были взяты спеченные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированная  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$  и графит. Образцы имели форму дисков диаметром около 13 мм и толщиной примерно 2 мм для окислов и графита и 0,2 – 0,3 мм для металлов. Диски из окиси скандия и других материалов ставились стопкой один на другой и помещались в высокотемпературную печь.

Для улучшения контакта поверхности образцов шлифовались и диски сжимались грузом из молибдена. Испытания проводились в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4} - 10^{-5}$  мм рт. ст., за исключением испытаний с  $\text{MgO}$  и графитом, проводившихся в среде аргона. Образцы нагревались до определенной температуры со скоростью примерно 1000 град/ч и выдерживались при этой температуре в течение 30 мин. Начало и степень взаимодействия определяли визуально после выемки образцов. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

При изучении взаимодействия с металлами отмечена повышенная летучесть  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на контакте с  $\text{Nb}$ .

Таблица 2

Материал *	Температура начала взаимодействия, °С	Характер взаимодействия	Низшая эвтектическая температура, °С
ZrO <sub>2</sub>	2250 ± 50	Разъедание Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Увеличение объема ZrO <sub>2</sub>	-
MgO	2100 ± 50	Образование рыхлого слоя на Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900 ± 50	Разъедание корунда и пропитывание расплавом Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1790
BeO	1900 ± 50	Полное взаимное плавление образцов	-
CaO	2025 ± 25	Образование промежуточного слоя расплава	1960
C	1900 ± 50	Взаимное разъедание образцов	-
Ta	2250 ± 50	Припекание образцов	-

\* С W, Mo, Nb до 2300° С взаимодействия Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обнаружено.

### Выводы

Получен спекшийся материал на основе Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительной плотностью 0,96 – 0,97 и нулевой открытой пористостью и изучены некоторые его свойства.

По совокупности исследованных свойств керамику из окиси скандия следует рассматривать как ценный конструкционный и электроизоляционный материал. Выявленный комплекс свойств окиси скандия свидетельствует о том, что в определенных эксплуатационных условиях она может иметь существенные преимущества по сравнению с такими высокоогнеупорными окислами, как MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Trzebiatowski W., Horyn R. Bull. Acad. Polon. Scf. Ser. Sci. Chim., 1965, v. 13, № 5, p. 303.
2. Торопов Н. А., Васильева В. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 968 – 972.

3. Торопов Н. А., Васильева В. А. Журнал неорганической химии, 1962, т. 7, вып. 8, с. 1938.
4. Hyber Elmer J. a. o. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 8, p. 1731.
5. Foex Marc, Traverse Jean-Pierre. Rev. internat. hautes temperat. et refract., 1966, v. 3, № 4, p. 429.
6. Зырин А. В. и др. В сб. «Химия высокотемпературных материалов». Л. Изд-во «Наука», 1967, с. 59.
7. Смирнов В. А., Попильский Р. Я. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 43, с. 91.
8. Полубояринов Д. Н., Лукин Е. С. Высокоогнеупорные материалы (сборник). Под ред. Д. Н. Полубояринова, Д. С. Рутмана. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 5.
9. Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 273.
10. Кортнев В. В. и др. Заводская лаборатория, 1969, № 2, с. 242.
11. Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н. Огнеупоры, 1963, № 7, с. 318.
12. Косолапова Т. Я., Макаренко Г. Н. В сб. «Редкие и редкоземельные элементы в технике». Киев, изд-во «Наукова Думка», 1964, с. 94.
13. Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н. Огнеупоры, 1964, № 9, с. 418.
14. Семенов Г. А. Журнал неорганической химии, 1965, т. 10, вып. 10, с. 2390.
15. Фесенко В. В., Болгар А. С. Испарение тугоплавких соединений. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 7.
16. Демиденко Л. М. и др. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 121.
17. Торопов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем (справочник). Изд. второе, вып. I. Двойные системы. Л., изд-во «Наука», 1969, с. 226, 275, 276.

Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Л. Е. АДУШКИН, Ю. Е. ПИВИНСКИЙ, Ф. Я.  
БОРОДАЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

Керамика на основе кварцевого стекла (кварцевая керамика) рассматривается прежде всего как высокотермостойкий материал для службы при повышенных температурах. Это обуславливает необходимость знания комплекса ее свойств в широком интервале температур. Имеющиеся в литературе сведения о свойствах кварцевой керамики относятся к материалам с высокой пористостью, полученным по различным вариантам технологии [1 – 4], или охватывают лишь некоторые свойства плотной керамики [5 – 7]. Авторы настоящей статьи исследовали прочность при изгибе, ударную вязкость, ползучесть, деформацию под нагрузкой  $2 \text{ кГ/см}^2$ , длительную прочность, испаряемость, электропроводность, газопроницаемость и процесс «старения».

Образцы изготовляли методом шликерного литья [8, 9] и обжигали в силитовых печах при температурах от 1180 до 1300° С с выдержкой 1 ч. Кажущаяся плотность образцов составляла  $1,93 - 2,20 \text{ г/см}^3$ .

Кратковременную прочность при изгибе исследовали на образцах кажущейся плотностью 1,95; 2,00; 2,12; 2,19  $\text{г/см}^3$  при 20, 500, 700 и 1100° С. С увеличением кажущейся плотности предел прочности при изгибе при всех температурах испытаний закономерно возрастает (рис. 1).

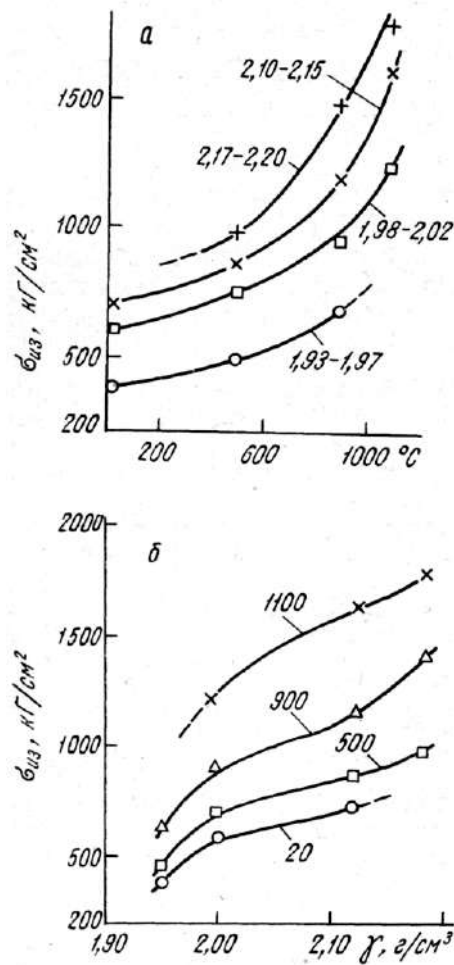


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  от температуры (а) и кажущейся плотности  $\gamma$  (б):

а – цифры на кривых – кажущаяся плотность,  $г/см^3$ ; б – цифры на кривых – температура,  $^{\circ}C$

Особенно резкое возрастание прочности при изменении кажущейся плотности от  $1,95$  до  $2,00$   $г/см^3$  связано, по-видимому, с тем, что образцы плотностью  $1,95$   $г/см^3$  почти не подверглись спеканию в обжиге; плотность исходных отливок колеблется от  $1,90$  до  $1,94$   $г/см^3$ , т.е. очень близка к плотности образцов, обожженных при  $1180^{\circ}C$  ( $1,93 - 1,97$   $г/см^3$ ). При плотности более  $2,10$   $г/см^3$  наблюдается увеличение прочности, что соответствует обычной закономерности для различных

керамических материалов, у которых прочность возрастает с уменьшением ее пористости до нуля.

С повышением температуры испытаний предел прочности при изгибе возрастает. По мере увеличения плотности образцов рост их прочности, вызываемый повышением температуры испытаний, становится более значительным (см. рис. 1,6). Увеличение прочности кварцевой керамики с повышением температуры испытаний обусловлено, по-видимому, переходом от хрупкого разрушения на холоду к некоторой пластической деформации. Напряжения, возникающие в материале под действием нагрузки, могут при повышенной температуре в известной мере перераспределяться. В результате происходит снижение локальных коэффициентов концентрации напряжений, что вызывает рост прочности.

Исследование прочности при сжатии показало, что характер изменения ее в общем аналогичен изменению прочности при изгибе с увеличением кажущейся плотности (рис. 2). Абсолютные значения предела прочности при сжатии в 2 раза больше предела прочности при изгибе.

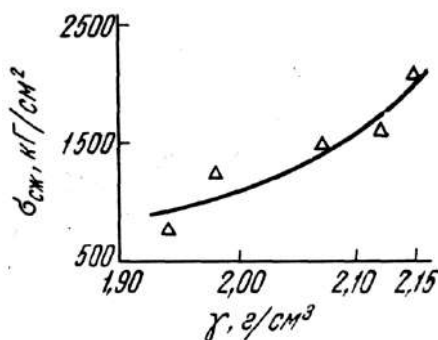


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  от кажущейся плотности

Ударную вязкость определяли на образцах размерами  $9 \times 9 \times 60$  мм и относительной плотностью около 0,96 на маятниковом копре PSW-04. Ударная вязкость в среднем составляет около  $1,05 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ .

Ползучесть кварцевой керамики исследовали в инертной среде по методике и на установке, описанной в статье [10]. Испытания проводили под нагрузкой при  $950 - 1450^\circ \text{C}$  на образцах размером  $7 \times 7 \times 70$  мм. Целью исследований являлось выяснение зависимости скорости деформации кварцевой керамики различной пористости от температуры и напряжения.

На рис. 3 показана температурная зависимость скорости деформации (ползучести) кварцевой керамики.

При повышении температуры до  $1250 - 1300^\circ \text{C}$  скорость деформации возрастает. Однако дальнейшее повышение температуры (испытания проводились на образце плотностью примерно  $2,15 \text{ г}/\text{см}^3$ ) приводит к нарушению этой закономерности, что связано с изменением структуры при кристобалитизации материала. Следует отметить, что скорость деформации образцов плотностью около  $2,00 \text{ г}/\text{см}^3$  увеличивается. Так, при температуре испытания  $1200^\circ \text{C}$  скорость деформации составляет примерно  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мм}/(\text{мм}\cdot\text{ч})$  для образцов плотностью около  $2,00 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}/(\text{мм}\cdot\text{ч})$  для образцов плотностью  $2,10 - 2,15 \text{ г}/\text{см}^3$ . Рассчитанные энергии активации ползучести составляют 110 и 150 ккал/моль для образцов плотностью около 2,00 и  $2,10 - 2,15 \text{ г}/\text{см}^3$  соответственно.



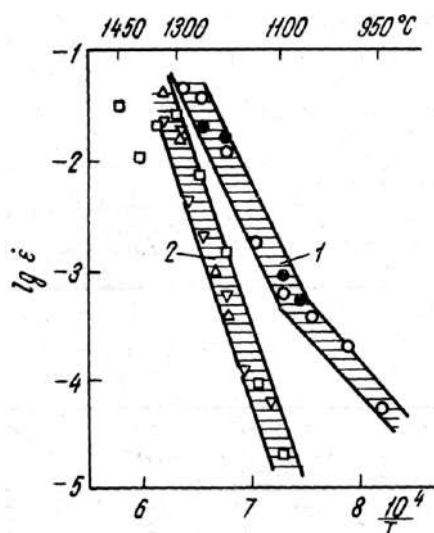


Рис. 3. Температурная зависимость скорости ползучести при кажущейся плотности:

1 – 2,00 г/см<sup>3</sup>; 2 – 2,10 – 2,15 г/см<sup>3</sup>; ○●▽△ – параллельные испытания образцов

Деформацию керамики под нагрузкой 2 кГ/см<sup>2</sup> исследовали по методике, принятой для огнеупоров [11]. Кривые, получаемые при испытании кварцевой керамики (рис. 4), имеют участок, на котором практически прекращается деформация образцов. Это явление связано с кристобалитизацией образцов. В пористых образцах процесс кристобалитизации идет интенсивнее, поэтому и величины деформации, при которых наблюдается резкое ее замедление, меньше у пористых образцов, а соответствующая температура на 50 – 100° С ниже. С увеличением плотности образцов заметно повышается температура начала размягчения (деформация 0,6 %). Для образцов плотностью примерно 1,92 г/см<sup>3</sup> она равна 1280 – 1310° С, плотностью около 2,16 г/см<sup>3</sup> 1350 – 1380° С.

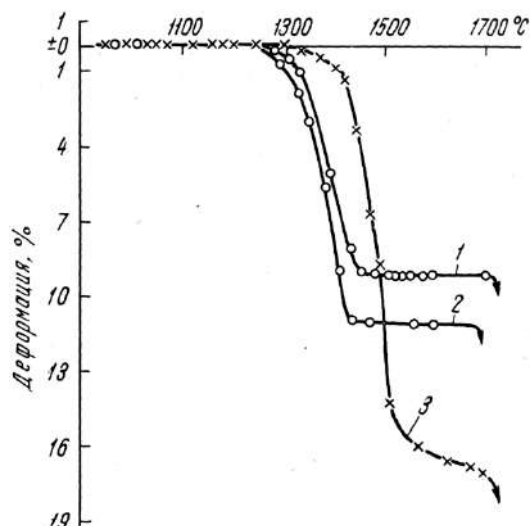


Рис. 4. Кривые деформации под нагрузкой  $2 \text{ кГ/см}^2$  образцов:

1, 2 – при кажущейся плотности  $1,90 - 1,92 \text{ г/см}^3$  (два параллельных испытания); 3 – при кажущейся плотности  $2,15 - 2,17 \text{ г/см}^3$

Для сопоставления можно отметить, что, по данным [12], начало деформации непрозрачного кварцевого стекла составляет  $1320^\circ \text{ С}$ . После предварительной тридимитизации, связанной с введением соответствующих добавок, эта температура повышается до  $1640 - 1680^\circ \text{ С}$ .

Испытания на длительную прочность проводили при  $700$  и  $1000^\circ \text{ С}$  и изгибающих напряжениях до  $1050 \text{ кГ/см}^2$  по методике и на установке, описанной в статье [13]. Определяли длительную прочность (время до разрушения при постоянной нагрузке) и соответствующую деформацию (прогиб). Для испытаний отбирали образцы размерами  $7 \times 4 \times 70 \text{ мм}$  без видимых на просвет дефектов. На основании ранее установленной кратковременной прочности при выбранных температурах испытаний были рассчитаны нагрузки, составляющие  $60, 55 - 50$  и  $40 - 35 \%$  от разрушающей нагрузки для каждой соответствующей температуры. Испытания проводили на образцах пористостью  $1$  и  $10 \%$ . Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время до разрушения и прогиб в зависимости от плотности образцов и температуры испытания

Пористость, %	Предел прочности при изгибе (20° С) $\sigma_0, \text{кг/см}^2$	Температура испытания $t_{\text{исп}}^\circ \text{С}$	Предел прочности при изгибе ( $t_{\text{исп}}$ ) $\sigma_t, \text{кг/см}^2$	Прилагаемая нагрузка			Время до разрушения, мин	Прогиб, мм
				$\text{кг/см}^2$	%, по отношению			
					к $\sigma_t$	к $\sigma_0$		
1	700	700	1130	565	50	80	2,5	0,1
				680	60	97	Разрушился сразу	-
1	700	1000	1740	700	40	100	26	0,25
				900	52	130	5-13	0,2-0,3
10	550	700	800	440	55	80	1320	0,32
				480	60	90	720	0,35
10	550	1000	1150	400	35	75	1520	2,19
				550	50	100	960	2,5
				100	60	130	13	0,22

При относительно равных нагрузках длительная прочность и прогиб выше у образцов пористостью 10 %. С увеличением нагрузки длительная прочность уменьшается при всех значениях пористости образцов и температурах испытания. Соответствующие прогибы остаются постоянными или несколько уменьшаются.

С повышением температуры испытания длительная прочность пористых образцов уменьшается, у плотных образцов она несколько увеличивается. Это явление, вероятно, связано с тем, что для пористых образцов способность к пластической деформации и соответствующей релаксации локальных напряжений проявляется при более низких температурах, поэтому возникающие в материале напряжения успевают

релаксироваться. Кроме того, нагрузка для плотных образцов более высокая по отношению к прочности материала при 20° С.

Прогиб в момент разрушения как пористых, так и плотных образцов с повышением температуры испытания в целом увеличивается.

Учитывая неизбежный разброс в собственной прочности отдельных образцов, установить на основании полученных данных четкую зависимость времени до разрушения от относительной нагрузки не представляется возможным.

Заслуживает внимания тот факт, что в принятых пределах исследования наблюдается некоторая связь между временем до разрушения (длительная прочность) и приложенной нагрузкой, которая практически не зависит от пористости образцов и даже температуры испытания (рис. 5).

Газопроницаемость кварцевой керамики определяли на видоизмененной установке, описанной в статье [14], по натеканию в «вакуумную систему», образованную испытываемым образцом (в форме пробирки), присоединенным к нему патрубком и манометрической лампой для измерения давления. На основании изменения давления за определенное время в системе с известным объемом был рассчитан коэффициент газопроницаемости [15].

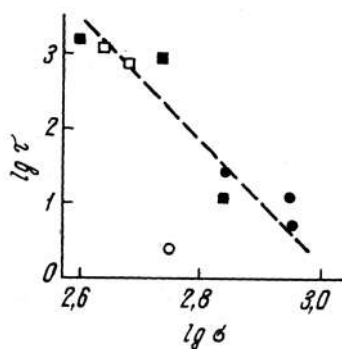


Рис. 5. Зависимость времени до разрушения  $\tau$  от напряжения  $\sigma$ :

○ – пористость 1 %, температура 700° С; ● – то же, 1 % и 1000° С;  
□ – то же, 10 % и 700° С; ■ – то же, 10 % и 1000° С

Коэффициент газопроницаемости колеблется от  $1,4 \cdot 10^{-10}$  до  $72 \cdot 10^{-10}$  ( $л \cdot см$ )/( $см^2 \cdot сек \cdot кГ/см^2$ ) для образцов плотностью от 2,01 до 2,10  $г/см^3$ . С повышением температуры до  $1200^\circ C$  коэффициент газопроницаемости уменьшается на 20 – 50 %, что связано с увеличением вязкости газа. На основании коэффициента газопроницаемости  $G$  и кажущейся пористости  $\Pi$  был рассчитан средний размер капилляров  $r_{cp}$  по формуле [16]

$$r_{cp} = 416 \sqrt{G/\Pi}.$$

Исследуемая кварцевая керамика характеризуется очень малыми размерами проницаемых капилляров ( $1 - 6 \cdot 10^{-3}$   $мкм$ ).

Испаряемость изучали при непрерывном взвешивании на кварцевых весах в вакууме [17]. Для определения температуры, при которой начинается испарение спекшейся кварцевой керамики, измеряли потерю веса образцов при непрерывном подъеме температуры. Испарение начинается при температурах выше  $1200^\circ C$ , т.е. выше обычной температуры службы керамики на основе плавленного кварца. Испаряемость в изотермических условиях определяли при  $1400^\circ C$ . Однако даже при этой температуре у образцов весом 1,5 – 2,5  $г$  потери составляли лишь 0,0005 – 0,002  $г$  за 2 ч. Рассчитанная скорость испарения керамики на основе плавленного кварца плотностью 2,12 – 2,16  $г/см^3$  при  $1400^\circ C$  в вакууме около  $1 \cdot 10^{-4}$   $мм рт. ст.$  составила приблизительно  $1 - 3 \cdot 10^{-8}$   $г/(см^2 \cdot сек)$ .

Электросопротивление кварцевой керамики пористостью 1 и 10 % на воздухе и в вакууме изучали на установке и по методике, описанной в статье [18].

Электросопротивление плотных образцов в вакууме и на воздухе такое же, как и образцов пористостью 10 % (рис. 6). Электросопротивление в вакууме несколько выше, чем на воздухе. В обоих случаях электросопротивление достаточно высокое и в целом

соответствует данным для кварцевого стекла [19]. При температуре около 900° С на рис. 6 имеется перегиб температурной зависимости электросопротивления, что, вероятно, связано с началом появления зародышей кристобалита.

Для определения максимальной температуры службы при длительной эксплуатации проведено исследование процесса «старения» кварцевой керамики. Испытания проводили на образцах плотностью 1,96 – 2,00 и 2,14 – 2,16 г/см<sup>3</sup> при температурах до 1150° С в течение 50 ч. (табл.2).

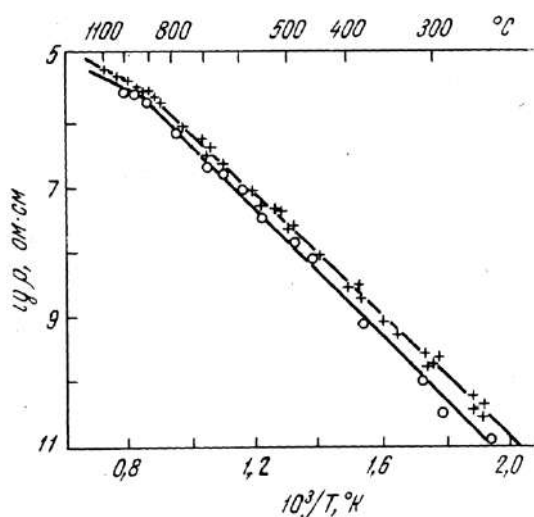


Рис. 6. Зависимость электросопротивления  $\rho$  от температуры в вакууме ( $\circ$ ) и на воздухе ( $+$ )

У образцов различной плотности после термообработки при 1100° С практически не изменились плотность, пористость, прочность и внешний вид. Дилатометрические, рентгеновские исследования, а также инфракрасная спектроскопия (ИКС) показали отсутствие структурных изменений после термообработки при 1100° С в течение 50 ч.

Таблица 2

Изменение свойств кварцевой керамики после «старения» в течение 50 ч

Температура обжига, °С	Температура термообработки (старения), °С	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>		Открытая пористость, %		Предел прочности при изгибе, кг/см <sup>2</sup>		Внешний вид образцов после старения
		До старения	После старения	До старения	После старения	До старения	После старения	
1180-1230	1100	1,98	2,00	10	10	350	350	Не изменился
	1150	1,98	2,12	10	4	350	-	Сколы, трещины, чешуйчатая поверхность
1320	1100	2,15	2,16	3	2,5	700	700	Не изменился
	1150	2,16	2,15	2,5	3	700	-	Сколы, трещины, чешуйчатая поверхность

В результате термообработки при 1150° С у пористых образцов отмечено дополнительное спекание, образование сколов и трещин, резкое падение прочности (вплоть до разрушения). У более плотных образцов наблюдается разрыхление наружного слоя и отделение чешуек с поверхности. Дилатометрическим исследованием плотных образцов не установлено изменения коэффициента линейного расширения, что свидетельствует об отсутствии изменений во внутренних слоях. Рентгенограммы и инфракрасный спектр, снятые с поверхностного слоя, показали наличие кристобалита. Следовательно, природа «старения» кварцевой керамики заключается в кристобалитизации. Этот процесс

протекает вначале на поверхности образцов и лишь при длительном старении может распространиться на внутренние слои.

### Выводы

Прочность кварцевой керамики, определяемая при кратковременном нагружении, последовательно возрастает с повышением температуры до 1100° С. Различия в кратковременной прочности, связанные с пористостью, при повышении температуры сохраняются.

Ползучесть кварцевой керамики подчиняется эмпирическому закону ползучести в интервале 1100 – 1300° С. При более высоких температурах процесс резко отклоняется от «нормального» закона в связи с перерождением (кристобалитизацией) материала. Скорость деформации пористого материала по сравнению с плотным возрастает до порядка величины.

Газопроницаемость кварцевой керамики кажущейся пористостью до 8 % весьма незначительна. Однако изученные образцы не являются вакуум-плотными.

Заметная скорость испарения кварцевой керамики в вакууме имеет место только начиная с 1200 – 1300° С.

Электропроводность кварцевой керамики такая же, как у кварцевого стекла, и практически не меняется с плотностью в интервале пористости 1 – 10 %.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронин Н. И., Чуракова Р. С. Огнеупоры, 1967, № 1, с. 47.
2. Walton J. D. Ceramic Age, 1961, № 5, p. 52.
3. Попильский Р. Я., Нишанова И. Е. Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 50, с. 195.
4. Попильский Р. Я. и др. В сб. «Жаропрочные неорганические материалы». 1969, с. 59.



5. Ромашин А. Г., Ливийский Ю. Е. Огнеупоры, 1968, № 9, с. 58.
6. Соломин Н. В. и др. Электронная техника, 1968, вып. 3(11), с. 25.
7. Горобец Ф. Т. и др. В сб. «Термопрочность материалов». Киев. Изд-во «Наукова думка», 1969, с. 319.
8. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. Стекло и керамика, 1968, № 5, с. 19.
9. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. Огнеупоры, 1968, № 8, с. 45.
10. Полубояринов Д. Н., Бакунов В. С. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 3, с. 374.
11. Дудеров Г. Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Промстройиздат, 1953, с. 274.
12. Кайнарский И. С, Дегтярева Э. В. В сб. научных трудов УНИИО, 1958, вып. 2, с. 177.
13. Сысоев Э. П. и др. Труды МХТИ им. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 102.
14. Смирнов В. А., Каллига Г. П. В сб. «Высокоогнеупорные материалы». Изд-во «Металлургия», 1966, с. 116.
15. Astbury N. F. a. o. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1961, v. 60, № 9, p. 658.
16. Беркман А. С, Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика. Госстройиздат, 1969.
17. Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н. Огнеупоры, 1963, № 7, с. 318.
18. Демиденко Л. М. и др. Труды МХТИ им. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 121.
19. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. Кварцевое стекло. Стройиздат, 1965.

Т. Ф. БАРАНОВА, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ**

Высокая температура плавления окиси кальция ( $2587 \pm 27^\circ \text{C}$ ) [1], ее резко выраженные основные свойства и высокая теплота образования из элементов ( $-151,7$  ккал/моль) [2], а также сравнительно невысокая стоимость определяют возможность ее применения в качестве материала для изготовления высокотемпературных и химически стойких изделий (плавильные тигли, конструкционные детали специальных тепловых установок и т. д.). Однако практическое использование окиси кальция с максимальной реализацией ее физико-химических свойств ограничивается трудностью спекания материала, неустойчивостью изделий (особенно неполностью спеченных) по отношению к атмосферной влаге, а также недостаточной изученностью некоторых технических свойств СаО.

В литературе рассмотрены вопросы спекания окиси кальция, полученной из природных материалов или материалов технической чистоты [3 – 5]. Данные о спекаемости материала высокой степени чистоты, а также о его свойствах в спеченном состоянии весьма ограничены.

Отмечается [4], что технически чистая окись кальция начинает спекаться при  $1500^\circ \text{C}$ , но при  $1620^\circ \text{C}$  полного спекания в воздушной среде не достигается. Для снижения температуры спекания вводят добавки различных окислов. Наиболее эффективной является добавка 2

%  $\text{TiO}_2$  [4, 5], нашедшая широкое применение в промышленности при получении тиглей из  $\text{CaO}$  для плавки цветных металлов.

При спекании окиси кальция повышенной чистоты в течение 40 ч при  $1550^\circ \text{C}$  получены образцы относительной плотностью  $\gamma_{\text{отн}} - 0,93$  и кажущейся плотностью  $\rho = 3,12 \text{ г/см}^3$  [6]. Показана возможность получения спеченной окиси кальция методом горячего прессования [7,8].

Сведения о технических свойствах  $\text{CaO}$  немногочисленны [5,9]. Указывается, что гидратационная устойчивость изделий из окиси кальция при хранении на воздухе прежде всего зависит от плотности изделий, наличия примесей в исходном сырье, вида специально вводимых добавок [5]. Приведены некоторые термомеханические свойства образцов спеченной  $\text{CaO}$  ( $\gamma_{\text{отн}} - 0,90$  при практически нулевой открытой пористости) [9]. Температура начала размягчения таких образцов  $1960^\circ \text{C}$ , температура 4 % сжатия  $2020^\circ \text{C}$ . Предел прочности при изгибе при  $20^\circ \text{C}$  составил  $700 \text{ кг/см}^2$ , при сжатии  $1500 \text{ кг/см}^2$ . Задачу получения спеченной  $\text{CaO}$  авторы настоящей статьи решали при условии использования исходного материала высокой чистоты. Лабораторная технология должна была обеспечить отсутствие существенных загрязнений посторонними химическими компонентами, в связи с чем были исключены измельчение материала и введение добавок. Было изучено влияние природы исходного материала и режима его термической обработки, условий; прессования образцов и их обжига на спекание чистой  $\text{CaO}$ .

В качестве исходных материалов использовали углекислый кальций ос.ч. (МРТУ 6-09-34-62), в котором сумма 22 контролируемых примесей составляет не более 0,2 % и гидрат окиси кальция ч.д.а. с суммой примесей 0,08 %. При выборе режима термообработки ориентировались на ранее полученные данные [10 – 12], которые

показали, что активную окись кальция (с большей дефектностью кристаллической решетки) можно получить термическим разложением  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  при температурах, близких к температуре их диссоциации.

Существенную роль при этом играет скорость нагрева материала. В настоящем исследовании были опробованы два режима: медленный – материал в корундовом тигле емкостью  $300 \text{ см}^3$  нагревали вместе с печью, и резкий – материал насыпали тонким слоем на платиновую пластинку и вносили в печь, разогретую до заданной температуры. Низшая температура прокаливания была выбрана близкой к температуре диссоциации исходного материала (примерно  $550^\circ \text{C}$  для  $\text{Ca(OH)}_2$ , и примерно  $950^\circ \text{C}$  для  $\text{CaCO}_3$ ), высшая – на  $300^\circ \text{C}$  больше.

Для резкого режима была подобрана продолжительность выдержки при каждой температуре прокаливания, которая позволяла, провести процесс разложения практически до конца. Медленный режим отличался от резкого тем, что материал находился длительное время в области температур, превышающих температуру диссоциации (рис. 1, табл. 1).

Незначительная величина п.п.п., наличие на рентгенограммах только линий  $\text{CaO}$  показали, что разложение исходных материалов при выбранных режимах происходит практически полностью. Значительное влияние на удельную поверхность оказывает природа исходного материала (особенно при медленном режиме нагрева) и характер нагрева при термической обработке.

Изменение продолжительности выдержки в изученных пределах влияет на удельную поверхность больше, чем изменение температуры. Микроскопические исследования показали, что частицы  $\text{CaO}$  в порошках, полученных разложением  $\text{CaCO}_3$ , при любом режиме и разложением  $\text{Ca(OH)}_2$  при резком режиме, агрегированы. Основной

размер агрегатов 10 – 20 *мкм* для порошков из  $\text{CaCO}_3$  и 20 – 100 *мкм* для порошков из  $\text{Ca(OH)}_2$ . Размер кристаллов  $\text{CaO}$  в агрегированных частицах в основном менее 1 *мкм*. Большая удельная поверхность достигнута у порошков из карбоната.

Порошки окиси кальция хранили в эксикаторе, контролируя значение п.п.п. непосредственно перед прессованием.

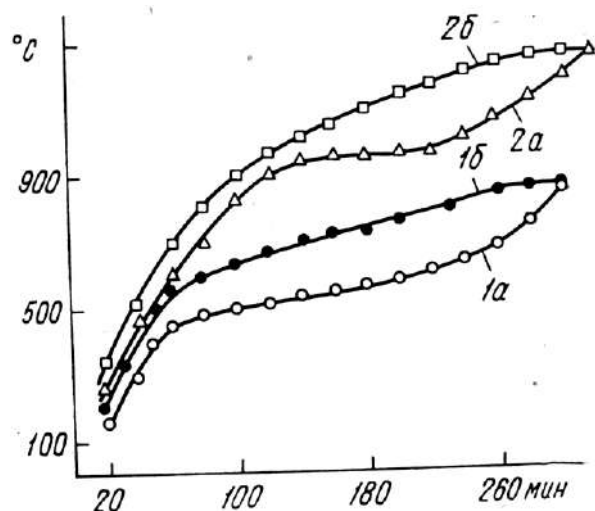


Рис. 1. Температурные режимы нагрева исходных материалов  $\text{Ca(OH)}_2$  (1) и  $\text{CaCO}_3$  (2):

*а* — температура в центральной части массы материала; *б* — температура в печи

Определяли п.п.п. и удельную поверхность полученных порошков  $\text{CaO}$  (см. табл. 1), снимали рентгенограммы, порошки просматривали под микроскопом.

Прессуемость порошков с разной удельной поверхностью изучали на образцах диам. 16 и высотой 5 *мм*. Образцы прессовали после подготовки порошков по двум вариантам (без введения связки): с предварительным гранулированием (I) и без него (II). Из порошков, подготовленных по первому варианту, предварительно прессовали брикеты под давлением  $4000 \text{ кг/см}^2$ , дробили их и протирали через сито с отверстиями диам. 0,5 *мм*, затем прессовали образцы. Отдельными

опытами было установлено, что применение давления предварительного прессования меньше  $4000 \text{ кг/см}^2$  снижает эффективность этого приема.

Таблица 1

Характеристики полученных порошков окиси кальция

Порошок	Исходный материал	Условия получения порошков			П.п.п., %	Удельная поверхность $S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
		Режим нагрева	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	Выдержка при температурах разложения и выше, <i>мин</i>		
Г-5-М	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ч.д.а.	Медленный	550	20	1,5	2,6
Г-8-М		Медленный	850	140	1,3	1,7
Г-8-10		Резкий	850	10	0,2	9,0
К-9-М	$\text{CaCO}_3$ ос.ч.	Медленный	950	80	0,6	5,2
К-12-М		Медленный	1250	160	0,4	4,0
К-9-М		Резкий	950	20	0,3	9,6
К-12-5		Резкий	1250	5	0,7	8,6
К-12-20		Резкий	1250	20	0,1	4,6

Плотность спрессованных образцов определяли по их весу и размеру, результат пересчитывали на прокаленное вещество. В табл. 2 приведены плотности образцов из отдельных порошков. Бездефектные образцы с наибольшей относительной плотностью (0,63) получены из гранулированных порошков со средней удельной поверхностью  $4 \text{ м}^2/\text{г}$  при давлении прессования  $4000 \text{ кг/см}^2$ .

Применение гранулирования порошков увеличивает плотность материала незначительно, однако позволяет получать образцы без каких-либо видимых дефектов.

Бездефектные образцы большой плотности не удалось изготовить из порошков на основе гидрата окиси при любых режимах его

прокаливания, а также из порошков с высокой удельной поверхностью (около  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученных при резком режиме прокаливания карбоната.

Таблица 2

Плотность спрессованных образцов СаО

Порошок	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Способ подготовки порошка	Давление прессования, $\text{кг}/\text{см}^2$	Характеристика образцов		Внешний вид образцов
				Плотность в пересчете на прокаленное вещество, $\text{г}/\text{см}^3$	Относительная плотность	
Г-8-М	1,7	II	1000	1,80	0,54	Без дефектов
			2000	1,92	0,57	Расслаивание по трещинам перепрессовки
К-9-М	5,2	II	3000	1,83	0,55	Без дефектов
			4000	1,90	0,57	Заметны трещины перепрессовки
		I	4000	2,01	0,60	Без дефектов
К-12-М	4,0	II	3000	1,98	0,59	Без дефектов
			4000	2,04	0,61	На отдельных образцах заметны тонкие трещины перепрессовки
		I	4000	2,09	0,63	Без дефектов
К-9-20	9,6	II	3000	1,54	0,46	Сильное расслаивание по трещинам перепрессовки
			4000	1,68	0,50	
		I	4000	1,71	0,51	Заметны тонкие трещины перепрессовки
К-12-5	8,6	II	3000	1,64	0,49	Сильное расслаивание по трещинам перепрессовки
			4000	1,80	0,54	
		I	4000	1,85	0,55	Заметны трещины перепрессовки

Для предварительной характеристики спекаемости порошков были сняты на высокотемпературном дилатометре [13] в среде аргона кривые непрерывной усадки цилиндрических образцов диам. 8 и высотой 14 мм (рис. 2). Усадка образцов из порошков Г-8-М и К-12-М с удельной

поверхностью 1,7 и 4  $m^2/g$  начинается при температуре около 1300° С. Область максимальной интенсивности уплотнения находится в основном в интервале 1400 – 1700° С. Для порошка К-12-5 с высокой удельной поверхностью (8,6  $m^2/g$ ) эта область смещается в сторону более низких температур.

При этом общая усадка повышается в связи с меньшей плотностью образцов, однако конечная плотность не увеличивается.

Очевидно, повышенная активность такого порошка, обусловленная его высокой дисперсностью и наличием избыточных дефектов (вакансий), исчерпывается раньше, чем наступает заключительная стадия спекания. После 1700° С уплотнение во всех случаях протекает замедленно.

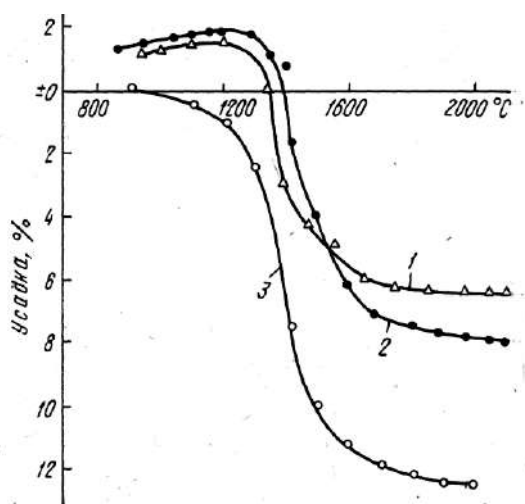


Рис. 2. Кривые непрерывной усадки в среде аргона образцов из порошков:

1 – К-12-М; 2 – Г-8-М; 3 – К-12-5

Для выявления оптимальных условий получения спеченных образцов была проведена серия обжигов. Образцы из порошка Г-8-М прессовали под давлением 2000  $кГ/см^2$ , из всех остальных порошков – под давлением 4000  $кГ/см^2$ . Порошки с повышенной удельной поверхностью (около 9  $m^2/g$ ) перед прессованием гранулировали.



Спекаемость порошков изучали при температурах до 2100° С, что потребовало использования высокотемпературной печи ТВВ-4 с вольфрамовым нагревателем и молибденовыми экранами, в которой обжиг проводится в вакууме или среде инертного газа.

Следует отметить некоторые специфические трудности обжига образцов в этих условиях. Так, использование обычной молибденовой оснастки приводит к значительному загрязнению образцов вследствие обнаруженного интенсивного поглощения паров молибдена окисью кальция. Образцы чернеют, содержание молибдена в них по данным спектрального анализа достигает более 0,5 %. Молибден проникает в образцы на всю глубину и не может быть полностью удален последующей окислительной прокалкой. Предварительный прогрев печи с молибденовой оснасткой при 2000° С в вакууме снижает, но не устраняет загрязнений образцов. Более эффективной защитой образцов от паров молибдена является танталовый экран, вставляемый внутрь молибденового стакана (при этом термическая обработка последнего не требуется). Тантал по отношению к парам молибдена действовал как газопоглотитель. Образцы окиси кальция после обжига имели белый цвет и, как показал спектральный анализ, не содержали примесей молибдена. В дальнейшем все обжиги проводились в молибденовом стакане с танталовым экраном. Показатели керамических свойств обожженных образцов определяли при насыщении керосином.

Из порошков на основе карбоната (медленный режим прокаливания) можно уже при 1700° С получить практически спеченные образцы относительной плотностью 0,91 – 0,92 при кажущейся пористости около 0,5 % (рис. 3).

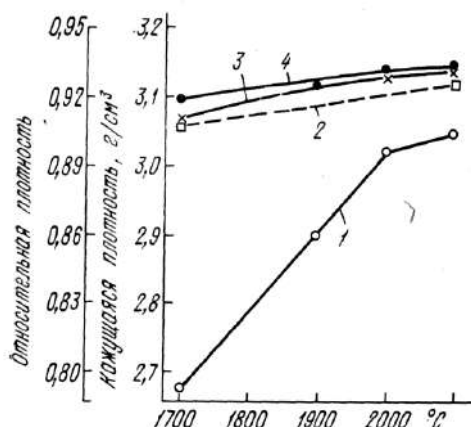


Рис. 3. Температурная зависимость плотности образцов из порошков:

1 – Г-8-М; 2 – К-12-5; 3 – К-9-М; 4 – К-12-М




Дальнейшее повышение температуры обжига вызывает лишь незначительное дополнительное уплотнение. Несколько пониженные показатели уплотнения обожженных образцов из порошка К-12-5 объясняются его худшей прессуемостью. Следует отметить, что без гранулирования не удастся полностью избежать перепрессовочных трещин, выявляемых после обжига. Наиболее заметны перепрессовочные трещины на образцах из порошков Г-8-М и К-12-5. Значительная часть образцов К-12-М не имеет внешних дефектов, на остальных дефекты слабо выражены.

В табл. 3 приводятся результаты дополнительных опытов по прессованию и спеканию образцов из порошка К-12-М, характеризующегося лучшими прессовочными свойствами.

В дальнейшем было также выявлено, что из порошка К-12-М при обжиге в воздушной среде (печь работала на керосине) при температуре около 1730° С с медленным подъемом температуры в интервале 1600 – 1730° С и длительной выдержкой при конечной температуре можно получить практически такую же плотность образцов (0,93 – 0,94), что и при 2000° С в среде аргона (рис. 4).

Таблица 3

Показатели керамических свойств образцов из порошка К-12-М,  
обожженных при 2000° С с выдержкой 2 ч

Образцы		Способ подготовки порошка	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность	Кажущаяся пористость, %	Внешний вид образца
Форма	Размеры						
	Диам. 16 мм Высота 15 мм	Без грануляции	2000	2,98	0,89	0,8	Без дефектов
			3000	3,06	0,91	0,8	На некоторых образцах следы трещин перепрессовки
			4000	3,14	0,94	0,5	
		С грануляцией	4000	3,14	0,94	0,5	Без дефектов
	Диам. 16 мм Высота 16 мм	Без грануляции	4000	3,10	0,92	1,1	С трещинами перепрессовки
		С грануляцией	4000	3,12	0,93	0,5	Без дефектов
	4 × 4 × 40 мм	С грануляцией	2500*	3,05	0,91	4,5	Без дефектов

\* Не удается получить бездефектные образцы такой формы при давлении прессования более 2500 кг/см<sup>2</sup>.

Для спеченной керамики на образцах, спрессованных из гранулированного порошка К-12-М под давлением 4000 кг/см<sup>2</sup>, были определены некоторые технические свойства: пределы прочности при сжатии и изгибе (нагружение в трех точках), температура начала размягчения под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> (в печи ТВВ-1 в среде аргона), электропроводность (методом сравнения) [14], гидратационная устойчивость при хранении в различных условиях. Результаты этих определений приведены в табл. 4 и показаны на рис. 5.

Следует отметить, что авторами статьи получена более высокая температура начала деформации под нагрузкой ( $2200^{\circ}\text{C}$ ), чем другими исследователями [5, 9], по данным которых она находилась в пределах  $1750 - 2000^{\circ}\text{C}$ . Это связано с чистотой и полнотой спекания применяемого материала.

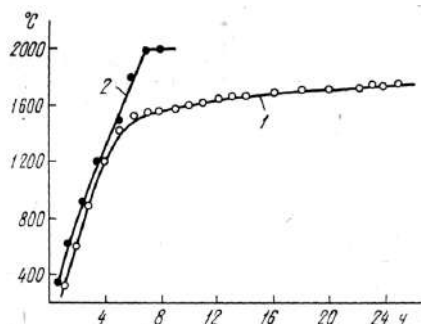


Рис. 4. Режимы обжига, обеспечивавшие получение спеченных образцов относительной плотностью 0,93 – 0,94 в печи, работавшей на керосине (1) и печи ТВВ-4 (2)

Таблица 4

Некоторые свойства спеченной керамики

Свойства	Условия обжига	
	Длительный в печи, работающей на керосине	Короткий в печи ТВВ-4
Плотность, $\text{г/см}^3$	3,12-3,14*	
Относительная плотность	0,92-0,93	
Предел прочности при изгибе при $20^{\circ}\text{C}$ , $\text{кг/см}^2$ :		
При сжатии	1850	1850
При изгибе**	950	1000
Температура начала размягчения, $^{\circ}\text{C}$	2175	2200
Электросопротивление, $\text{ом}\cdot\text{см}$ :		
При $1000^{\circ}\text{C}$	-	$2\cdot 10^6$
При $1500^{\circ}\text{C}$	-	$4,2\cdot 10^3$

\* Средний размер зерен в обожженных образцах составляет 50 – 60 мкм при обжиге в печи, работающей на керосине, и 80 – 90 мкм при обжиге в печи ТВВ-4.

\*\* Предел прочности при изгибе определяли на образцах относительной плотностью 0,90 – 0,91 при открытой пористости около 5 %.

Степень гидратации образцов при различных условиях хранения оценивали по привесу образцов и п.п.п. Спеченные образцы, не имеющие дефектов, можно хранить в обычных условиях (относительная влажность около 70 %), на воздухе в течение месяца, не опасаясь разрушений. Привес при этом незначителен (см. рис. 5, кривая 3). Он значительно увеличивается лишь в среде воздуха, насыщенного парами воды (см. рис. 5, кривая 1). При открытой пористости около 5 % резко снижается гидратационная устойчивость образцов (см. рис. 5, кривая 2).

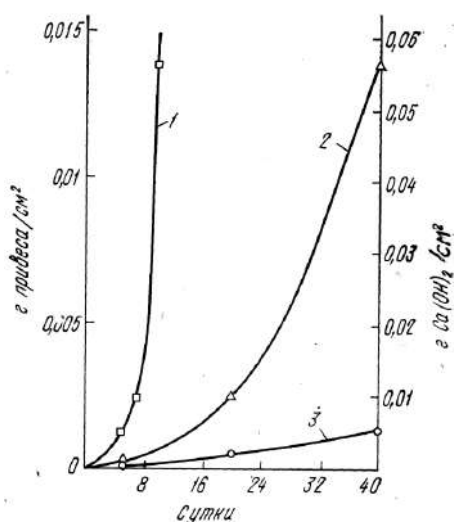


Рис. 5. Кинетика гидратации спеченных образцов CaO в зависимости от их плотности и продолжительности хранения при относительной влажности воздуха  $W \rightarrow 100\%$  (1) и около 70 % (2, 3). Кажущаяся пористость: 1, 3 –  $< 0,5\%$ ; 2 – около 4,5 %

Плотность и бездефектность образцов оказывает решающее влияние на характер гидратации и на стойкость материала при хранении. Образцы, практически спеченные и без дефектов, гидратируются только с поверхности и при этом не разрушаются. Рентгенограммы, снятые с поверхности образцов, обнаруживают появление гидрата окиси кальция лишь после двадцатисуточного хранения. После снятия слоя

толщиной 0,5 мм никаких признаков содержания гидрата окиси на образцах не обнаруживается даже через 50 – 60 суток.

При наличии существенной пористости или трещин (даже весьма незначительных) процесс гидратации переносится во внутренние области: гидрат окиси обнаруживается на глубине 0,5 – 0,6 мм на двадцатые сутки хранения.

Увеличение объема, связанное с образованием гидрата окиси, вызывает механические напряжения, начало разрушения материала и последующее ускорение гидратации с полным разрушением.

### **Выводы**

Исследована прессуемость и спекаемость окиси кальция повышенной чистоты в зависимости от выбора исходного материала –  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – и условий его термической обработки.

Использование порошков окиси кальция удельной поверхностью около  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученных обжигом карбоната кальция при  $1250^\circ \text{С}$ , способствует получению плотных бездефектных образцов. Обжиг их при  $1700 - 1750^\circ \text{С}$  позволяет получить практически спеченную керамику относительной плотностью 0,91 – 0,92 при открытой пористости около 0,5 %; повышение температуры обжига до  $2000^\circ \text{С}$  в вакуумной печи в среде аргона или увеличение длительности спекания в пламенной печи приводит к некоторому дальнейшему уплотнению (относительная плотность 0,93 – 0,94).

Спеченные бездефектные образцы из  $\text{CaO}$  повышенной чистоты могут храниться на воздухе без разрушения в течение длительного времени (в течение месяца), температуры деформации под нагрузкой их более высокие, чем ранее найденные для керамики из окиси кальция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Огнеупоры для космоса. Справочник. Перевод с англ. Изд-во «Металлургия», 1967, с. 139.
2. Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник, под ред. акад. В. П. Глушко. Академиздат, 1962, с. 849.
3. Бережной А. С, Репенко К. Н. Сб. научных трудов УНИИО, 1960, вып. 3 (50), с. 109.
4. Лошкарев Б. А. Огнеупоры, 1950, № 7, с. 310.
5. Черепанов А. М., Тресвятский С. Т. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 232.
6. Brown V. A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1965, v. 44, № 9, p. 693.
7. Полубояринов Д. Н., Шальнов Е. И. ЖВХО, 1963, № 2, с. 148.
8. Rice Roy W. J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, p. 20.
9. Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н. В кн. «Высокоогнеупорные материалы», под ред. Д. Н. Полубояринова и Д. С. Рутмана. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 5.
10. Schlegel E., Baar Y. Silikat-Technik, 1968, Heft 7, S. 231.
11. Fischer H. C. J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, № 7, part 1, p. 245; v. 38, № 8, part 11, p. 284.
12. Лугинина И. Г. В кн. «Силикаты и окислы в химии высоких температур», под ред. П. П. Будникова, 1963, с. 281.
13. Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н. Огнеупоры, 1963, № 7, с. 318.
14. Демиденко Л. М. и др. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. LXIII. Изд. МХТИ, 1969, с. 121.

Т. Ф. БАРАНОВА, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ  
**НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, И ИХ  
СПЕКАЕМОСТЬ**

Разнообразные специфические требования, предъявляемые различными отраслями современной техники к высокотемпературным конструкционным материалам, не могут быть удовлетворены путем использования известных видов керамики. Среди новых материалов, подлежащих изучению, представляет интерес окись лантана, отличающаяся высокой температурой плавления ( $2315^\circ\text{C}$ ) [1], высокой теплотой образования ( $428,6$  ккал/моль) [2], сравнительно высоким электрическим сопротивлением при повышенных температурах ( $10^3$  ом·см при  $2000^\circ\text{C}$ ) [3] и, кроме того, относительно низкой стоимостью.

В литературе практически отсутствуют данные по изучению спекаемости окиси лантана. Известно только, что из чистой  $\text{La}_2\text{O}_3$  получен материал с пористостью порядка (35 %) [4]. Настоящая работа поставлена с целью выявления возможности получения окиси лантана в спеченном состоянии, что необходимо для оценки ее свойств как высокотемпературного керамического материала.

Учитывая быструю гидратацию и легкую растворимость окиси в кислотах, ее нельзя подвергать обычным методам обработки, принятым в технологии керамики (длительное измельчение, отмывка, гранулирование и т. д.). Поэтому для изучения основных технологических свойств  $\text{La}_2\text{O}_3$  (в первую очередь ее прессуемости и спекаемости) ориентировались на получение порошков окиси лантана, отличающихся условиями получения (различные исходные материалы и условия их термической обработки).



Использованная нами промышленная окись лантана (марки ос.ч.), получаемая разложением оксалата при  $1000^{\circ}\text{C}$ , имела удельную поверхность  $2,5\text{ м}^2$  и величину п.п.п.  $3 - 4\%$ , свидетельствующую о существенном содержании химически связанных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Для получения  $\text{La}_2\text{O}_3$  повышенной активности и дисперсности было признано целесообразным использовать в качестве исходных материалов различные химические соединения лантана. При этом учитывалось сообщение [5] о возможности получения окиси с повышенной величиной удельной поверхности из гидроокиси лантана путем разложения ее в вакууме при пониженной температуре. В работе были использованы: промышленные карбонат, оксалат, гидрат окиси лантана (все марки х.ч.) и гидроокись лантана, полученная в лаборатории. Для получения гидроокиси промышленную  $\text{La}_2\text{O}_3$  переводили в раствор азотнокислого лантана, из которого гидроокись осаждали действием раствора аммиака при  $80^{\circ}\text{C}$ . Низшая температура термической обработки исходных материалов (табл. 1), выбранная по данным [6], близка к температуре их диссоциации, что дает возможность получения окиси лантана с более дефектной структурой. При разложении на воздухе исходный материал насыпали на платиновую пластинку слоем в  $10\text{ мм}$  и вносили в печь, разогретую до требуемой температуры; после определенной выдержки его вынимали и помещали в эксикатор. Резкий нагрев относительно тонкого слоя материала и его короткая выдержка должны были способствовать получению активного порошка. Разложение в вакууме проб массой  $50\text{ г}$  проводили в печи типа ТВВ-5 со скоростью нагрева, позволяющей вести процесс разложения при остаточном давлении газа  $10^{-1} - 10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$

На полученных порошках  $\text{La}_2\text{O}_3$  были определены п.п.п. и удельная поверхность методом БЭТ (табл. 1). Величина п.п.п. показывает, что разложение исходных материалов практически

полностью происходит при 850° С. Наибольшей дисперсностью обладают порошки, полученные при низких температурах прокаливания и минимальном времени выдержки. Влияние изменения температуры на величину удельной поверхности порошков проявилось сильнее, чем изменение времени выдержки. Величина удельной поверхности порошков показывает, что из гидроокиси получена окись с большей дисперсностью и, по всей вероятности, с более дефектной структурой. Снятые рентгенограммы подтвердили эти предположения: наименьшую высоту рентгеновских линий имели порошки из гидрата окиси лантана.

Разложение гидроокиси в вакууме снижает температуру ее диссоциации, но существенно повысить удельную поверхность получаемой окиси не удастся, вследствие вынужденного удлинения выдержки, необходимой для достаточной полноты разложения (табл. 1).

Для изучения прессуемости были выбраны порошки с различной удельной поверхностью: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пром.; Гл-8-850-20; Гл-8-600-240; Гл-850-20; Кл-850-20; Кл-1050-10; Ол-850-20. Для максимального снижения гидратации стремились сократить до минимума длительность пребывания порошков и прессовок вне эксикатора. Таким путем удалось избежать повышения п.п.п. прессовок более чем на 0,5-1,0 % (по сравнению с данными табл. 1). Образцы d=16 мм, h = 3 мм прессовали без связки при  $P_{уд} = 4000 \text{ кг/см}^2$ .

Прессование порошков с повышенной удельной поверхностью приводило к снижению плотности прессовок и сопровождалось перепрессовкой. Бездефектные образцы с наибольшей плотностью прессовок получены на порошках из карбоната.

Ниже приводятся данные по изучению спекаемости как наиболее плотных прессовок (Кл-850-20, Кл-1050-10, Ол-850-20), так и менее плотных прессовок (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пром., Гл-850-20).

Таблица 1

Некоторые характеристики порошков  $\text{La}_2\text{O}_3$  в зависимости от условий их получения

Шифр порошка	Исходный материал для получения порошка	Условия получения			П.п.п., %	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
		Давление среды	Т разложения, °С	$\tau$ выдержки, мин		
$\text{La}_2\text{O}_3$ пром	-	-	-	-	3,5	2,5
Гл-8-750-20	Гидрат, полученный в лаборатории	Воздух, атмосферн.	750	20	3,4	32,8
Гл-8-850-20			850	20	1,5	28,9
Гл-8-950-20			950	20	0,5	5,8
Гл-8-400-240	Гидрат, полученный в лаборатории	Вакуум $10^{-1}$ - $10^{-2}$ мм. рт.ст.	400	240	9,0	37,8
Гл-8-500-240			500	240	2,9	37,6
Гл-8-600-240			600	240	2,5	18,4
Гл-8-400-840			400	840	0,2	14,8
Гл-750-20	Промышленный гидрат х.ч.	Воздух, атмосферн.	750	20	3,9	19,0
Гл-850-20			850	20	2,6	16,0
Гл-950-20			950	20	1,3	9,0
Кл-850-10	Карбонат х.ч.	Воздух, атмосферн.	850	10	2,2	4,3
Кл-850-20			850	20	0,7	3,9
Кл-850-30			850	30	0,5	3,4
Кл-950-10			950	10	1,0	2,8
Кл-1050-10			1050	10	0,7	1,8
Ол-850-20	Оксалат х.ч.	Воздух, атмосферн.	850	20	0,2	1,7
Ол-950-10			950	10	0,2	0,7
Ол-1050-10			1050	10	0,1	0,2

Плотность прессовок определяли, исходя из веса образцов и их геометрических размеров (табл. 2).

Таблица 2

## Значения плотности спрессованных образцов

Шифр порошка	Характеристики прессовок			Примечание
	Кажущаяся плотность, фактическая, $г/см^3$	Кажущаяся плотность в пересчете на прокален. вещество, $г/см^3$	Относительная плотность	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пром	3,88	3,73	0,57	Незначительное осыпание образцов
Гл-8-850-20	-	-	-	Сильное расслаивание и разрушение образцов после выпрессовки
Гл-8-600-240	3,46	3,37	0,52	При хранении образцов обнаруживается перепрессовка
Гл-850-20	3,30	3,21	0,49	
Кл-850-20	4,06	4,02	0,62	Образцы без дефектов
Кл-1050-10	4,45	4,41	0,68	
Ол-850-20	4,15	4,14	0,64	

Были сняты кривые непрерывной усадки на цилиндрических образцах  $d = 8$  мм,  $h = 14 - 16$  мм на высокотемпературном dilatометре [7] в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. со скоростью подъема температуры  $5^\circ$  /мин. Как видно из рис. 1, усадка для всех порошков начинается при  $1000 - 1100^\circ$  С; участки максимальной интенсивности спекания лежат для различных порошков при температурах от  $1200$  до  $1700^\circ$  С. Однако при  $1800^\circ$  С для ряда порошков усадка еще не завершается. Наиболее

интенсивно уплотняется в области низких температур порошок с наибольшей удельной поверхностью, полученный из гидрата.

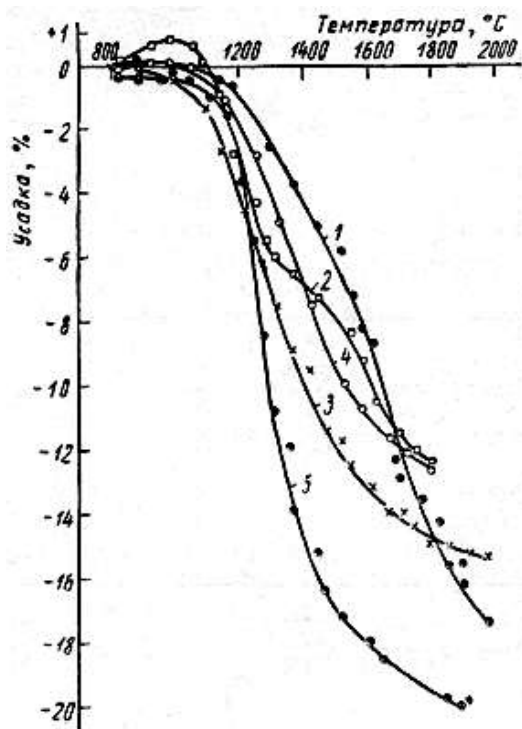


Рис. 1. Кривые непрерывной усадки. Образцы: 1 –  $\text{La}_2\text{O}_3$  пром.; 2 – Ол-850-20; 3 – Кл-850-20; 4 – Кл-1050-10; 5 – Гл-850-20

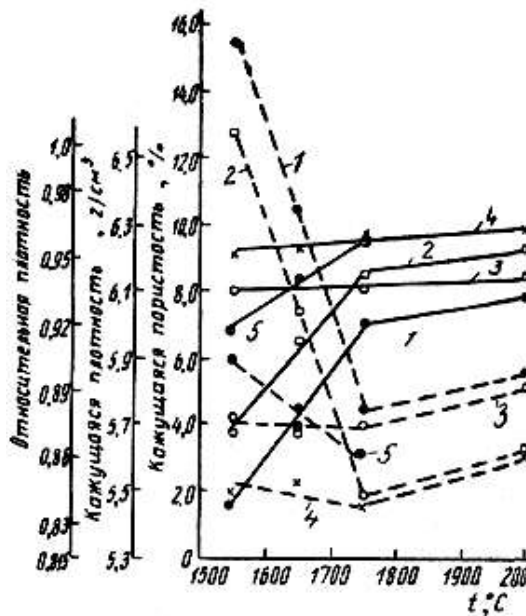


Рис. 2. Показатели спекания образцов в зависимости от температуры обжига. — кажущаяся плотность; - - - кажущаяся пористость; 1 –  $\text{La}_2\text{O}_3$  пром.; 2 – Ол-850-20; 3 – Кл-850-20; 4 – Кл-1050-10; 5 – Гл-850-20

После этого были проведены обжиги образцов  $d = 16 \text{ мм}$ ,  $h = 3 \text{ мм}$  в вакууме при 1550, 1650, 1750, 2000° С с выдержкой 2 ч. Образцы помещали в печь ТВВ-4 в молибденовом стакане. Подъем температуры до 1000° С проводили со скоростью, позволяющей вести обжиг при  $P_{\text{ост}} = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  Некоторое падение вакуума обусловлено разложением примесей карбоната и гидроксида, образующихся при

хранении порошков. После  $1000^{\circ}\text{C}$  скорость составляла  $300^{\circ}/\text{ч}$  при  $P_{\text{ост}} = 10^{-4}$  мм рт. ст.

Образцы после обжига имели темно-серый налет с боковой поверхности, вследствие некоторого поглощения паров молибдена. Последующее прокаливание на воздухе при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в основном устраняло этот налет. Содержание  $\text{MoO}_3$  в прокаленных образцах было  $< 0,1\%$ . Изменение керамических показателей в зависимости от температуры обжига показано на рис. 2.

Как видно из рисунка, окись лантана можно спечь до относительной плотности 0,94 – 0,96. При этом использование порошков из карбоната позволило получить практически максимальное спекание образцов уже при  $1550^{\circ}\text{C}$ . Во всех остальных случаях существенное повышение плотности продолжается вплоть до  $1750^{\circ}\text{C}$ . Из порошка Кл-1050-10, дающего наиболее плотные прессовки, получены образцы с наибольшей относительной плотностью (0,97) и с наименьшей открытой пористостью (1,5 %). Необходимо отметить, что использование наиболее дисперсных и активных порошков, полученных из гидрата, не дает преимуществ в отношении конечной полноты спекания. Повышенная усадка таких порошков лишь компенсирует низкую плотность прессовок.

Повышение открытой пористости при температуре обжига  $2000^{\circ}\text{C}$  (несмотря на то, что кажущаяся плотность образцов одновременно несколько возрастает) связано, видимо, с существенным испарением  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Наличие интенсивного испарения  $\text{La}_2\text{O}_3$  при температурах выше  $1800^{\circ}\text{C}$  было подтверждено нашими специальными опытами и соответствует данным [8]. Интенсивный процесс испарения, очевидно, разрушает отдельные тонкие прослойки материала, превращая изолированные поры в открытые.

Обжиг в аргоне (табл. 3) практически не изменяет керамические показатели образцов.

Таблица 3

Влияние среды обжига при спекании образцов в печи ТВВ-4

Шифр порошка	Вакуум $10^{-4}$ мм. рт. ст.				Аргон, $P_{изб} = 0,15$ атм			
	1750° С – 2 ч		2000° С – 2 ч		1750° С – 2 ч		2000° С – 2 ч	
	$P_k, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P_k, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P_k, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P_k, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пром	4,5	6,00	5,6	6,09	5,1	6,06	4,5	6,01
КЛ-850-20	4,0	6,10	5,2	6,15	4,0	6,13	3,1	6,21
ОЛ-850-20	1,9	6,15	3,3	6,23	2,3	6,17	1,6	6,21

Следует, однако, отметить, что при этом заметно снижается загрязнение образцов молибденом.

### Выводы

1. Изучено влияние выбора исходных материалов и условий их термической обработки на дисперсность полученной окиси лантана; порошки La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные при разложении гидроокиси, имеют наибольшие величины удельной поверхности

2. Использование порошков La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенной удельной поверхностью значительно ухудшает их прессовочные свойства; хотя при этом интенсифицируется процесс спекания, при пониженных температурах, но конечная плотность образцов при максимальной температуре обжига не повышается.

3. Наибольшая относительная плотность обожженных образцов La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,96 – 0,97) и наименьшая открытая пористость (1,5 %) достигнуты при спекании прессовок из порошков, полученных разложением карбоната лантана.

1. Огнеупоры для космоса. Справочник. Перевод с англ., М., «Металлургия», 1967, стр. 139.
2. В. В. Серебрянников. Химия РЗЭ, т. 1, кн. 1. Изд. Томского унив., 1959, стр. 243.
3. Н. Н. Богородицкий и др., ДАН СССР, 160, 578 (1965).
4. Н. В. Семкина и др. Тр. Восточного инст. огнеупоров, Свердловск, вып. 7, 54 (1968).
5. Л. Г. Ганиченко и др. Вестник МГУ, сер. «Химия», вып. 4, 19 (1964).
6. В. Б. Глушкова. Полиморфизм РЗО. М. – Л., «Наука», 1967, стр. 5 – 6.
7. Е. С. Лукин, Д. Н. Полубояринов. Огнеупоры, № 7, 318 (1963).
8. Walchetal. J. Phys. Chemistry, 65, 1400 (1961).



Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Л. Н. ПОПОВА

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2 - Sc_2O_3$**

Микроструктура является одним из важных факторов, оказывающих влияние на проводимость керамических материалов. Влияние ее отмечалось [1, 2] для материалов с повышенной проводимостью, к которым относится керамика на основе твердых растворов двуокиси циркония ( $ZrO_2 + MeO$  или  $ZrO_2 + Me_2O_3$ ), обладающих кубической решеткой типа флюорита.

В предыдущих публикациях авторов настоящей статьи [3, 4] были рассмотрены фазовые соотношения керамических материалов в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ , представляющей интерес в связи с тем, что абсолютные значения их проводимости лежат значительно выше, чем для циркониевой керамики с другими стабилизирующими добавками.

Согласно предложенной диаграмме (рис. 1), область гомогенных кубических твердых растворов с дефектной структурой типа флюорита расположена при температурах выше  $600^\circ C$ , и границы ее составляют примерно 11 – 13 % (мол.)  $Sc_2O_3$  при  $700^\circ C$ , 7,5 – 15 % (мол.)  $Sc_2O_3$  при  $1000^\circ C$  и 4,5 – 22,5 % (мол.)  $Sc_2O_3$  при  $2000^\circ C$ .

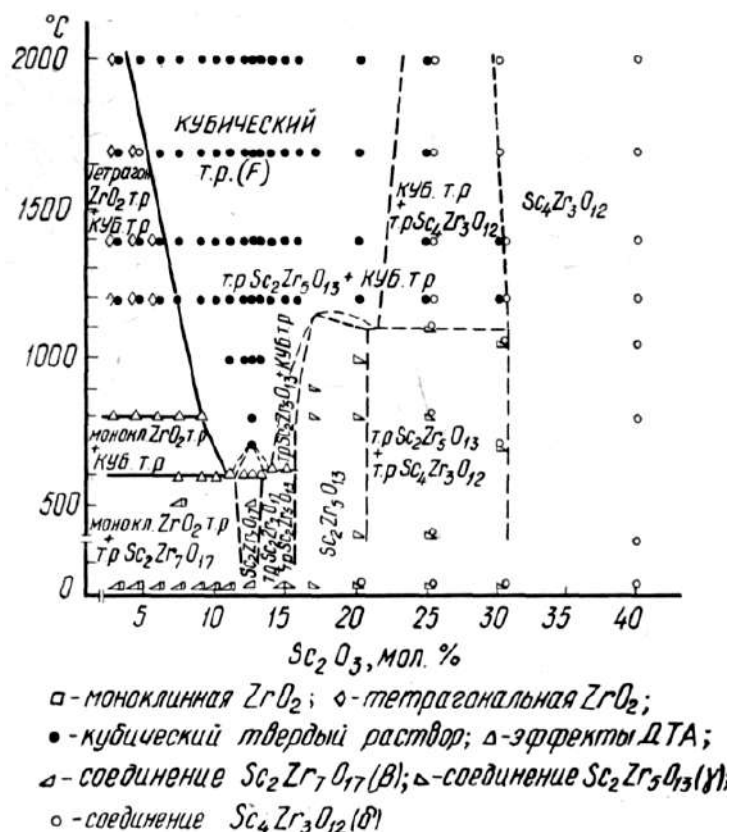


Рис. 1. Фазовые соотношения участка системы  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  (субсолидусная область)

В пределах указанной области кубических твердых растворов максимальная электропроводность при  $900 - 1000^{\circ}C$  наблюдается (рис. 2) у состава с минимальным<sup>1</sup> содержанием  $Sc_2O_3$ , несмотря на то, что увеличение концентрации анионных вакансий, вызываемое увеличением содержания окиси скандия, должно, казалось бы, способствовать повышению электропроводности. Аналогичный максимум электропроводности у составов, расположенных вблизи границы кубического твердого раствора  $ZrO_2 - MeO$  ( $Me_2O_3$ ) с двухфазной областью кубического твердого раствора и моноклинной  $ZrO_2$ , отмечался авторами<sup>2</sup> [5, 6] и для других систем на основе двуокиси

<sup>1</sup> Состав с 6 % (мол.)  $Sc_2O_3$  находится уже за пределами области гомогенности и содержит при указанных температурах моноклинную фазу наряду с кубической.

<sup>2</sup> Пальгуйев С. Ф. Автореферат диссертации. Свердловск, 1964.

циркония. Причиной снижения проводимости кубических твердых растворов при увеличении содержания вводимого окисла, по мнению авторов<sup>3</sup> [5, 6] и некоторых других, является взаимодействие дефектов, сопровождающееся их упорядочением или образованием ассоциированных комплексов. Методом высокотемпературного рентгеновского анализа, использованного в данной работе, в области кубических твердых растворов  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  не было обнаружено каких-либо признаков упорядочения. Упорядочение с образованием новых фаз ( $\beta$  и  $\gamma$ ) происходит при температурах ниже  $600 - 900^\circ C$ , что соответствует приведенной диаграмме (см. рис. 1).

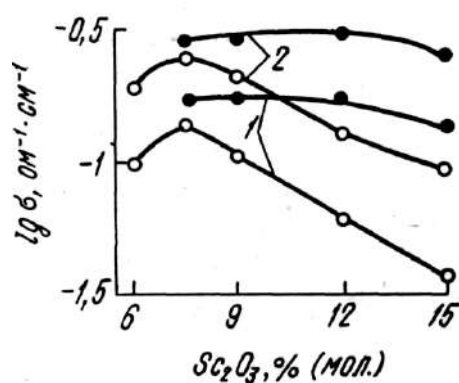


Рис. 2. Изотермы электропроводности при  $900$  (1) и  $1000^\circ C$  (2) образцов, полученных по обычной технологии (○) и методом горячего прессования (●)

В то же время было установлено, что в области флюоритоподобных кубических твердых растворов повышенная концентрация кислородных вакансий способствует более быстрому спеканию керамики и образованию крупнокристаллической структуры. В связи с этим возникло предположение о непосредственной связи между размером кристаллов и проводимостью в исследуемых твердых растворах  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ .

<sup>3</sup> См. сноску<sup>2</sup>.

Для проверки этого предположения, кроме образцов, полученных по обычной технологии, описанной в литературе [4], были изготовлены образцы методом горячего прессования.

Горячее прессование проводили на установке, сконструированной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров МХТИ им. Д. И. Менделеева. Графитовые формы, используемые при прессовании, выкладывали молибденовой фольгой для предотвращения взаимодействия графита с двуокисью циркония. Прессование осуществляли по следующему режиму: приложение давления  $50 \text{ кГ/см}^2$  на холоду; подъем температуры до  $1700^\circ \text{С}$  за  $20 \text{ мин}$ ; давление при этой температуре  $300 \text{ кГ/см}^2$  и выдержка  $10 \text{ мин}$ ; охлаждение до  $1000^\circ \text{С}$  за  $30 \text{ мин}$  и охлаждение от  $1000^\circ \text{С}$  вместе с печью.

Характеристики образцов, приведенные в табл. 1, показывают, что использование разных технологических методов позволило получить керамику с различным размером зерна. Рентгеновское исследование установило наличие во всех образцах только кубической фазы типа флюорита.

Горячепрессованные образцы, имеющие такие же, как у образцов, изготовленных по обычной технологии, химический и фазовый составы и близкие значения плотности, отличались более мелкокристаллической структурой. Электропроводность горячепрессованных образцов всех исследуемых составов была выше, чем у образцов, изготовленных по обычной технологии (см. табл. 1 и рис. 2).

Приводим дополнительные соображения, указывающие на то, что мелкозернистое строение (и связанная с этим резко увеличенная поверхность межкристаллических границ) является первостепенным фактором, вызывающим увеличение проводимости исследуемых керамических материалов.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов, изготовленных  
различными методами

Содержание Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (мол.)	Метод изготовления	Относительная плотность	Преобладающий размер кристаллов, мкм	Проводимость, ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>		Энергия активации проводимости, эВ
				900° С	1000° С	
7,5	Горячее прессование	0,903	3	0,19	0,27	0,60
9,0		0,902	3	0,18	0,28	0,69
12,0		0,928	5	0,18	0,32	-
15,0		0,947	15	0,14	0,28	0,84
7,5	Обычная технология	0,950	12-15	0,14	0,25	0,80
9,0		0,943	20	0,12	0,20	0,84
12,0		0,937	30-40	0,063	0,125	0,93
15,0		0,936	50-55	0,040	0,100	1,01

При постоянстве химического состава твердого раствора общая концентрация дефектов (кислородных вакансий) в нем не должна существенно различаться, но дефекты, расположенные у межкристаллических границ, могут отличаться большей подвижностью. В то же время при постоянных размерах зерна можно ожидать соответствия между содержанием вакансий и проводимостью.

Это предположение подтверждается при сравнении характеристик горячепрессованного образца с 15 % (мол.) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образца с 7,5 % (мол.) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленного обычным методом. Плотность образцов и размеры кристаллов примерно одинаковы. Электропроводность же состава с 15 % (мол.) окиси скандия оказывается выше, очевидно, вследствие более высокой концентрации в нем дефектов.

Таким образом, наблюдаемый максимум электропроводности кубического твердого раствора с минимальным содержанием окиси

скандия (7,5 %, обычная технология) может быть в значительной мере объяснен наиболее мелкокристаллической структурой керамики этого состава. При температурах 1200° С и выше наблюдается заметное выравнивание электропроводности во всей области кубических твердых растворов и некоторое смещение максимума в область более высоких концентраций окиси скандия (рис. 3).

По-видимому, с повышением температуры значения подвижности ионов по границам и объему зерен сближаются и фактор большей концентрации дефектов в составах с повышенным содержанием  $Sc_2O_3$  обуславливает смещение максимума электропроводности на изотермах.

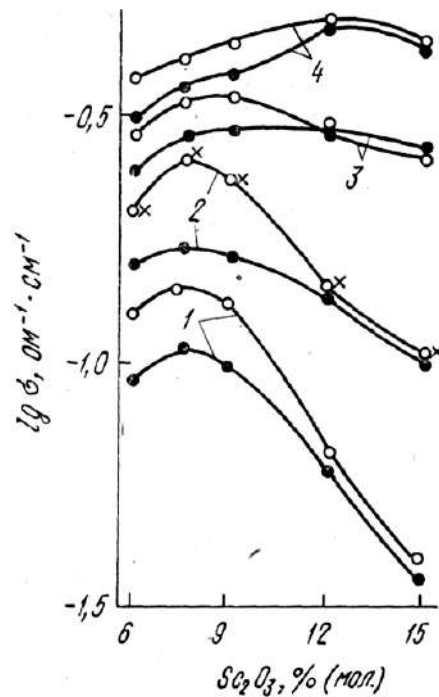


Рис. 3. Изотермы электропроводности при 900 (1), 1000 (2), 1200 (3) и 1300° С (4) образцов, полученных по обычной технологии (○) и после их 125-ч термообработки при 1400° С (●) и 200-ч термообработки при 1200° С (×)

В связи с этим следует отметить меньшее значение энергии активации проводимости для образцов с мелкозернистой структурой и, в частности, для горячепрессованных образцов (см. табл. 1). Полученные

значения энергии активации являются как бы усредненными для всех элементов структуры поликристаллического образца.

Таблица 2

Характеристика керамики после 125-ч термообработки при 1400° С

Содержание Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (мол.)	Относительная плотность	Преобладающий размер кристаллов, мкм	Проводимость при 1000° С, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Энергия активации проводимости, эВ
7,5	0,959	40-45	0,175	1,00
9,0	0,951	50	0,165	1,02
12,0	0,930	55	0,125	1,11
15,0	0,934	60	0,100	1,05

Пониженные энергии активации мелкозернистых образцов, очевидно, отражают тот факт, что в действительности снижается энергия активации проводимости именно по границам зерен. Большой удельный вес проводимости границ в общей проводимости мелкозернистых образцов приводит к уменьшению средневзвешенного значения энергии активации и, следовательно, к уменьшению влияния температурного фактора на общую проводимость материала. Влияние микроструктуры было подтверждено еще раз при исследовании воздействия длительных изотермических выдержек при 1200 и 1400° С на изменение проводимости твердых растворов ZrO<sub>2</sub> – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Длительная термообработка при температурах до 1200° С практически не повлияла на микроструктуру, фазовый состав и проводимость исследуемых составов. После термообработки при 1400° С для всех составов наблюдалось снижение электропроводности (рис. 3) и увеличение ее энергии активации. Рентгеновское исследование образцов, термообработанных при 1400° С, не показало изменения

фазового состава испытываемых материалов. При микроскопическом исследовании (табл. 2) установлено увеличение размера кристаллов по сравнению с исходными, приведенными в табл. 1.

Таким образом, причиной снижения электропроводности следует считать укрупнение зерна, обусловленное процессом рекристаллизации керамики при  $1400^{\circ}\text{C}$ . Составы с содержанием до 9 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , показавшие большее увеличение размеров зерна, обнаружили и более существенное снижение электропроводности.

### **Выводы**

В области гомогенных твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  с кубической структурой типа флюорита размер кристаллов является в некотором интервале температур важным фактором, влияющим на проводимость данных материалов. Роль этого фактора проявляется в положении максимума на изотермах проводимости, в повышенной проводимости мелкозернистых материалов, полученных способом горячего прессования, а также в снижении проводимости керамики, подвергнутой дополнительной рекристаллизации.

При повышении температуры влияние размеров зерна и соответственно поверхности межкристаллических границ на проводимость керамики уменьшается. Эта закономерность отчетливо выражается в снижении энергии активации проводимости для мелкозернистых образцов.

По мере снижения влияния микроструктуры положение максимума на изотермах проводимости смещается в область составов твердых растворов с повышенным содержанием  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и соответственно увеличенным количеством анионных вакансий.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Tien T. Y. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 122.
2. Лидьярд А. Ионная проводимость в кристаллах. ИЛ, 1962.
3. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popilskiy R. Ja. J. of Solid State Chemistry, 1970, № 2, p. 430 – 438.
4. Попова Л. Н. и др. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева «Силикаты», вып. 59, 1969, с. 150.
5. Dixon J. H. a. o. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 276.
6. Strickler D. W., Carlson W. C. J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 276.

УДК 666.3.022.84

## **Прессование тонкозернистых масс в специальной форме при высоких удельных давлениях**

Р. Я. Попильский, Н. К. Круглов

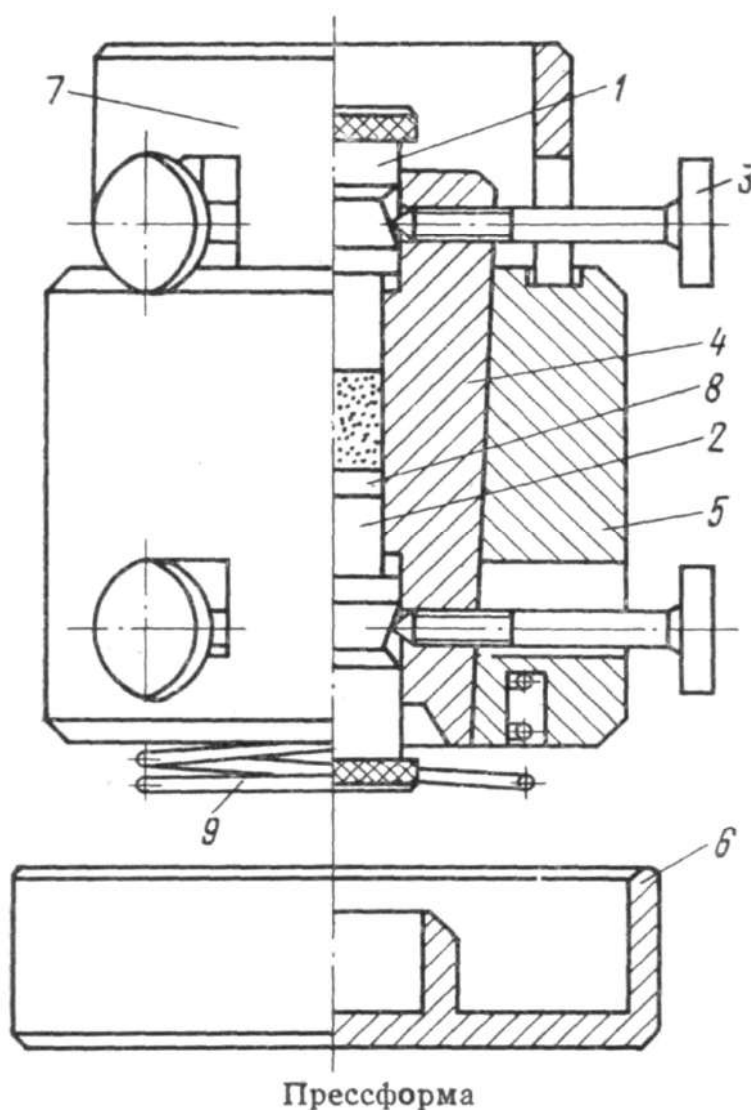
(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

При изготовлении и исследовании спеченных плотных изделий часто возникает необходимость прессования тонкозернистых порошкообразных масс при весьма высоких давлениях. Как известно, решение этой задачи наталкивается на большие, часто непреодолимые трудности вследствие большого упругого расширения изделий после снятия давления прессования и возникновения в них перепрессовочных трещин. Появлению перепрессовочных трещин способствует одностороннее упругое расширение изделия, которое в момент снятия давления пуансонов остается зажатым боковыми стенками прессформы и может упруго расширяться только в направлении прессования. Кроме того, сжатие изделия боковыми стенками прессформы вызывает значительное трение при выталкивании и неравномерное поперечное расширение его в момент выхода из формы, что также способствует появлению перепрессовочных трещин [1, с. 140].

Для устранения этих явлений была предложена конструкция прессформы, обеспечивающей одновременное снятие сжимающих усилий со всех поверхностей спрессованного образца [2]. Прессформа могла быть использована только для одностороннего прессования. При ее применении были получены положительные результаты при изготовлении дисков диам. 40 и толщиной от 1,5 до 5 мм, не требующих двустороннего прессования [3].

Но при увеличении отношения  $H/R_r$  ( $H$  – толщина образца,  $R_r$  – гидравлический радиус его сечения) в образцах резко возрастают перепады плотности и снижаются средние ее значения [1, с. 184].

При  $H/R_r \approx 1,5 \div 2$  и более односторонним прессованием нельзя изготовить образцы, достаточно равноплотные по толщине, и использование двустороннего прессования становится обязательным. Поэтому была сконструирована экспериментальная прессформа (с плавающей матрицей), в которой одновременно с сохранением принципа, предложенного ранее [2], обеспечивается возможность двустороннего прессования (см. рисунок).



Прессформа имеет верхний 1 и нижний 2 пуансоны, которые винтами 3 фиксируются в определенном положении в матрице. Матрица 4 состоит из трех секторов, имеет клиновое соединение с корпусом 5 и конусный паз у основания. При распрессовке в этот паз вставляется расклинователь 6 и на корпус устанавливается втулка 7. Для получения различных по высоте образцов предусмотрен набор вкладышей S, устанавливаемых на нижний пуансон перед засыпкой массы. Корпус с матрицей поддерживается в рабочем положении пружиной 9. Сжимаясь в процессе прессования, пружина обеспечивает двустороннее прессование вследствие передвижения матрицы с порошком относительно нижнего пуансона.

При работе в корпус 5 вставляется трехсекторная матрица 4 и нижний пуансон 2, на который устанавливается вкладыш 5, засыпается пресспорошок, устанавливается верхний пуансон 1 и производится прессование. В момент достижения заданного давления пуансоны 1 и 2 винтами 3 фиксируются в матрице. В результате этого образец остается под всесторонним сжатием после сброса давления прессования. Затем прессформа устанавливается на расклинователь 6 и через распрессовочную втулку 7, помещенную на корпус 5, повторно нагружается. Под действием приложенного давления корпус, имеющий клиновое соединение с матрицей, опускается. Элементы матрицы под действием расклинователя раздвигаются, освобождая образец от действия радиальных усилий. Одновременно с этим происходит перемещение пуансонов, в результате которого снимаются вертикальные нагрузки.

При освоении и испытании описанной прессформы было изучено прессование в ней некоторых порошков, в том числе натриевого (3-глинозема с удельной поверхностью  $2 \text{ м}^2/\text{г}$  (определена методом

низкотемпературной адсорбции азота) и CaO, имеющей удельную поверхность  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Толщина образцов составляла 15 – 35 мм при диам. 16 мм, что соответствует  $H/R_t \approx 2 \div 4$ .

Применение прессформы разработанной конструкции позволило значительно увеличить удельное давление прессования и изготовить образцы с большей плотностью без перепрессовочных трещин. Так, для натриевого  $\beta$ -глинозема удельное давление прессования оказалось возможным повысить с 3000 до 12000 кгс/см<sup>2</sup>, плотность образцов возросла с 2,28 до 2,52 г/см<sup>3</sup>; это соответствует увеличению относительной плотности с 0,70 до 0,78.

Для CaO удельное давление прессования было повышено с 2000 до 8000 кгс/см<sup>2</sup>, плотность прессовок возросла с 1,93 до 2,44 г/см<sup>3</sup>; это соответствует увеличению относительной плотности с 0,58 до 0,73. Прессование CaO при 10000 кгс/см<sup>2</sup> приводило к появлению перепрессовочных трещин. Характер их расположения (не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлениях) связан с одновременным снятием всех сжимающих усилий.

Кроме того, прессовали материал с большим упругим расширением: композицию, состоящую из 90 % (вес.) кремния с удельной поверхностью  $8 \text{ м}^2/\text{г}$  и из 10 % (вес.) монокристаллических волокон SiC диам. 1–2 мкм и длиной около 500 мкм. Из этого материала в обычной прессформе удавалось получать бездефектные образцы под давлением 1000 кгс/см<sup>2</sup>; плотность образцов 1,48 г/см<sup>3</sup>. Применение описанной прессформы позволило увеличить удельное давление прессования до 12000 кгс/см<sup>2</sup> и повысить плотность образцов до 1,77 г/см<sup>3</sup>. Подобный эффект достигался при прессовании порошка BN (размер частиц менее 1 мкм) с наполнителем из монокристаллических волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, применение пресс-формы, конструкция которой обеспечивает двустороннее прессование при одновременном снятии

сжимающих усилий со всех поверхностей отпрессованного образца, позволяет увеличить удельное давление прессования тонкозернистых масс примерно в четыре раза; при этом плотность сырца увеличивается на 11–25%. Еще больший эффект наблюдается при прессовании некоторых масс с повышенным упругим расширением.

Представляет интерес разработка конструкций промышленных пресс-форм с использованием подобного принципа работы. Это должно способствовать значительному увеличению допустимого давления прессования в производстве различных видов огнеупоров и керамики и, следовательно, улучшению физико-механических свойств изделий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попильский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков М., «Металлургия», 1968, 272 с. с ил.
2. Анацкий Ф. И., Ратинов В. Б. Авт. свид. № 262677. – «Открытия, изобр., пром. образцы, товарные знаки», 1970, № 7, с. 176.
3. Анацкий Ф. И., Ратинов В. Б. – «Заводская лаборатория», 1970, № 3, с. 257–384 с ил.

УДК 666.3.002.3– 975

Канд. хим. наук С. Н. НЕУМЕЕЧЕВА (ВИСИ),

д-р техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, инж. Т. В. ЕФИМОВСКАЯ. канд.

хим. наук В. В. САХАРОВ (МХТИ имени Д. И. Менделеева)

### **КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ Na–β-ГЛИНОЗЕМА**

В последнее время исследователи уделяют много внимания Na–β-глинозему (модифицированному и немодифицированному) как материалу с высокой катионной проводимостью [1, 2]. В зарубежной и отечественной литературе достаточно полно освещены вопросы модифицирования Na–β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, охарактеризованы основные свойства и возможные области его применения как керамического твердого электролита. О синтезе порошкообразного Na–β-глинозема и получении из него спеченной керамики сведений в литературе мало. Опубликованные материалы свидетельствуют о том, что достижение однофазности, а также высокой и стабильной степени спекания керамики является сложной задачей.

В статье рассматривается возможность получения керамики на основе немодифицированного Na–β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из аморфных фаз смешанных гидроксидов алюминия и натрия.

Методика получения смешанных фаз гидроксидов в процессе гетерофазного взаимодействия разработана авторами [3]. Для исследования были синтезированы смешанные гидроксиды с соотношением окислов Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (моль/моль) соответственно 1:5,1; 1:7,2; 1:9. Контроль состава твердых фаз осуществляли химическим анализом (Al<sup>+3</sup> – трилометрия, Na<sup>+</sup> – фотометрия пламени).

Синтезированные композиции переводили в безводные полиалюминаты прокаливанием при 1000°C в течение 4 ч. В процессе термообработки фаз испарение окиси натрия практически отсутствует.

Результаты рентгено-фазового анализа (УРС – 50 ИМ,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – излучение) показали, что полученные безводные полиалюминаты натрия характеризуются присутствием только одной фазы  $\text{Na-}\beta$ -глинозема двух- и трехблочной структуры.

Прокаленные порошки сильно агрегированы (величина агрегатов 20 – 40 мкм) при размере составляющих их частиц 1 – 8 мкм. Для разрушения агрегатов порошки подвергали обработке (сухим способом) в планетарной мельнице в течение 4 мин при соотношении: материал : мелющие шары = 1:4. Образцы прессовали при давлении 600 МПа. Характеристика полиалюминатных порошков и прессовок из них приведена в таблице.

Номер массы	Массовое содержание $\text{Na}_2\text{O}$ , %	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Моль/моль	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Микроскопические исследования			Относительная плотность прессовок, %	Кажущаяся пористость прессовок, %
				Показатель преломления, $N_g$	форма	Размер частиц, мкм		
1	10,3	1:5,1	13	1,670 (реже 1,618)	Игольчатая	1x2	67,0	33,1
2	8,2	1:7,2	14	1,670 (реже 1,618)	»	1x3	64,8	35,3
3	6,2	1:9	15	1,694 (реже 1,666)	»	1x8	61,1	38,2

Образцы диаметром 16 мм и высотой 1,5 – 2 мм готовили полусухим прессованием в специальной форме [4], позволяющей



исключить возникновение прессовочных трещин до удельного давления прессования 1200 МПа.

Спекание образцов изучали методом последовательного обжига при различных температурах (1650 – 1880°C) в среде гелия в специальном герметическом контейнере, полностью предотвращающем испарение  $\text{Na}_2\text{O}$  даже при максимальных температурах обжига. Для состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7,2 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (применялись обжиг на воздухе в лабораторной платиновой печи при 1600°C и спекание в процессе горячего прессования).

Степень завершенности процесса спекания исследуемых образцов  $\text{Na}-\beta$ -глинозема характеризовали по изменению плотности и пористости, для измерения которых использовали общепринятую для керамических материалов методику. Относительную плотность поликристаллического материала рассчитывали исходя из значения истинной плотности  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , равной 3,24 г/см<sup>3</sup>. Образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на поверхности спеченных образцов контролировали с помощью рентгено-фазового анализа.

Проведенные исследования спекания в инертной среде показали (рис. 1), что образцы с содержанием окиси натрия около 10,3% имеют высокие значения плотности (97% от теоретической) при 1700°C. Плотность образцов с 6,3 – 8,2%  $\text{Na}_2\text{O}$  – несколько ниже, те же значения плотности достигаются лишь при температуре 1750°C. Значения кажущейся пористости образцов, которые для керамического твердого электролита должны быть незначительными, при указанных выше оптимальных температурах обжига составляют для масс № 1 – 0,7%; № 2 и 3 – 2-2,6%.

Линейная усадка (см. рис. 1,б) отпрессованных образцов всех составов, обожженных при оптимальных температурах, составляет 10 – 11%. Повышение температуры вызывает снижение плотности изделий.

Особенно это заметно в исследуемых интервалах температур для состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1, а, кривая 3),

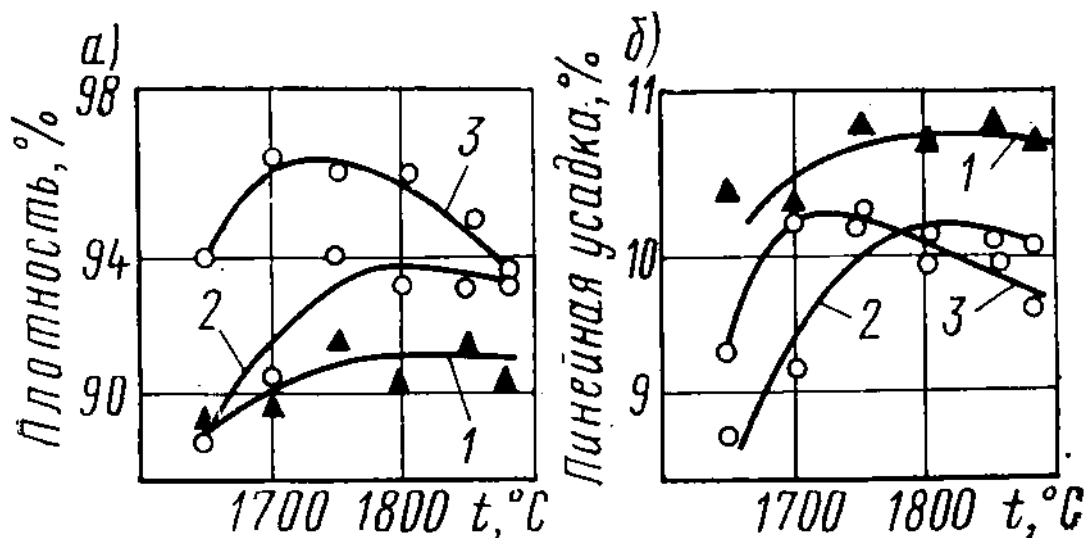


Рис. 1. Зависимость плотности керамики а и линейной усадки б от температуры обжига для составов 1 –  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 7,2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$

Полученные результаты подтверждают ранее высказанные выводы о том, что способность к спеканию полиалюминатов натрия возрастает по мере обогащения их окисью натрия, вследствие накопления в структуре  $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  нестехиометрических дефектов, способствующих массопереносу при спекании.

Просмотр в иммерсионным препаратах измельченных образцов после обжига при  $1750^\circ\text{C}$  показал, что они имеют одинаковую структуру. Преобладающий размер кристаллитов 20 – 50 мкм форма зерен изометричная. Большинство кристаллов имеет прямое погасание. Пористость материала незначительная, внутри-кристаллическая, распределена неравномерно. Для составов  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$  и

$\text{Na}_2\text{O}\cdot 7,2\text{Al}_2\text{O}_3$  характерно присутствие зерен трехблочной фазы ( $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), содержащейся в массе № 1 до 3 – 5%. Для полиалюмината состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$  отмечается наличие отдельных зерен вторичного корунда (~ 3 %).

Обжиг прессовок состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 7,2\text{Al}_2\text{O}_3$  в воздушной среде показывает, что процесс спекания смещается в область более низких температур. Так, плотность керамики, обожженной на воздухе при  $1600^\circ\text{C}$ , составляет 94% от теоретической, а плотность керамики, полученной горячим прессованием в воздушной среде при  $1100^\circ\text{C}$ , – 93%.

Улучшение спекания на воздухе  $\text{Na}$ - $\beta$ -глинозема хорошо согласуется с экспериментальными данными, приводившимися ранее [2]<sup>2</sup>. В атмосфере с достаточным парциальным давлением кислорода диссоциативное равновесие реакции  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2x\text{Na} + 1/2x\text{O}_2 + (\text{Na}_2\text{O})_{1-x}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  сдвинуто влево.

В данном случае сочетание двух факторов – высокой активности исходного порошка и окислительной газовой среды – позволило снизить температуру обжига. Таким путем можно даже исключить применение специальных мер, предотвращающих термическую диссоциацию  $\text{Na}$ - $\beta$ -глинозема при обжиге.

На рис. 2 приведены зависимости удельного сопротивления поликристаллического материала  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$  от угловой частоты  $\omega$  переменного тока для различной плотности и температуры. Величина удельного сопротивления значительно уменьшается при увеличении плотности спеченной керамики и температуры. Значение энергии активации проводимости в интервале  $100 - 400^\circ\text{C}$  поликристаллического материала  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 16,6 кДж/моль.

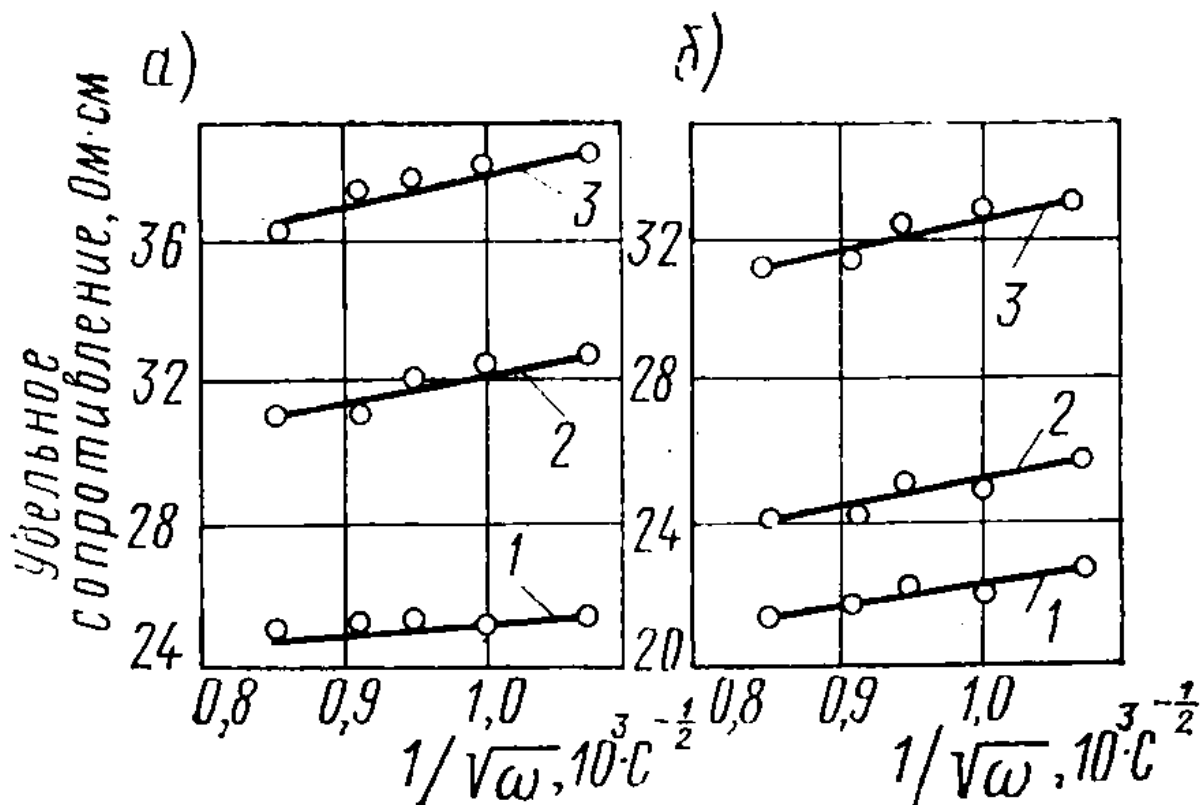


Рис. 2. Частотная зависимость удельного сопротивления керамики состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$  для различной плотности *a* и температуры *б*  
 1 – для плотности (от теоретической) 89%; 2 – то же, 95%; 3 – то же, 97%; 4 – для температуры 400°C; 2 – 350°C; 3 – 300°C

Проведенные исследования позволили спеканием однородных активных порошков, синтезированных из аморфных фаз смешанных гидроокисей алюминия и натрия, получить плотные керамические (поликристаллические) материалы состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,1\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7,2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ . Спекаемость полиалюминатов натрия улучшается в воздушной среде и по мере обогащения их окисью натрия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букун Н. Г. и др. – Неорганические материалы, 1975, т. II, № 9, с. 1626.

2. Глызина Л. Н., Фатеева В. И., Третьяков Ю. Д. – Неорганические материалы, 1975, т. III, № 6, с. 1088.
3. Авторское свидетельство № 515188.
4. Круглов Н. К., Попильский Р. Я. – Огнеупоры, 1973, т. 38, № 11, с. 14.

Л.А. БЕРЕСНЕВИЧ, Р.Я. ПОПИЛЬСКИЙ

(МХТИ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский филиал)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА**

Кварцевая керамика благодаря комплексу ценных технических свойств (малый КТР и высокая термостойкость, сочетаемые с низкими значениями  $\operatorname{tg} \delta$  и достаточно стабильной диэлектрической проницаемостью) является одним из перспективных материалов для использования в радиопрозрачных изделиях, работающих в широком диапазоне температур [1]. Однако для некоторых областей применения радиопрозрачного материала желательно повышение диэлектрической проницаемости по сравнению с ее значениями для кварцевого стекла (~3,8).

В настоящей работе исследовали возможность повышения  $\epsilon$  кварцевой керамики путем введения в нее  $\text{TiO}_2$  при условии сохранения матрицы из плавленного кварца, определяющей ценные технические свойства материала. Выбор добавки для экспериментального исследования был произведен с учетом ряда факторов: величины ее диэлектрической проницаемости, ТК $\epsilon$ , а также химической совместимости добавки с плавленным кремнеземом в процессе обжига. В системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  не имеется индивидуальных химических соединений. В данной системе были отмечены лишь твердые растворы  $\text{TiO}_2$  в  $\text{SiO}_2$  [2], наличие которых экспериментально подтверждено в [3] на закристаллизованных титансодержащих стеклах при изучении изменения параметров кристаллической решетки кристобалита при введении  $\text{TiO}_2$  до 10,8%.

Таким образом, при отсутствии химического взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с плавленным кварцем возможно легирование последнего с образованием стеклообразной структуры типа «твердого раствора», содержащей ионы титана. По-видимому, при введении  $\text{TiO}_2$  в порошок кварцевого стекла и нагревании материала до температур спекания (т. е. до температур некоторого размягчения, весьма далеких от температур получения жидкого расплава) этот процесс также может иметь место, хотя растворение  $\text{TiO}_2$  должно быть несравненно меньше, чем найденное в [3].

Окислы, введенные в состав плавленного кварца, при определенной концентрации увеличивают его кристаллизационную способность [4]. Это, очевидно, должно относиться и к  $\text{TiO}_2$ . Существует три модификации  $\text{TiO}_2$  (при нормальном давлении): анатаз, брукит и наиболее устойчивый рутил. Наибольшую величину диэлектрической проницаемости, равную  $\sim 100$  у поликристаллических образцов, имеет рутил. Спеченный рутил обладает отрицательным ТК $\epsilon$ , равным  $-800 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , КТР рутила  $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [5]. Так как  $\epsilon$  кварцевой керамики увеличивается с ростом температуры, наличие отрицательного ТК $\epsilon$  у рутила должно было благоприятно влиять на общий ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Предполагаемый эффект увеличения диэлектрической проницаемости кварцевой керамики рассчитывали по формуле Оделевского для статистических гетерогенных систем [6]

$$\epsilon_{\text{см}} = B + \sqrt{B^2 + \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{2}} \quad ; \quad B = \frac{(3V_1 - 1)\epsilon_1 + (3V_2 - 1)\epsilon_2}{4} \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\text{см}}$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — соответственно диэлектрические проницаемости смеси и отдельных компонентов;  $V_1$  и  $V_2$  — объемные концентрации компонентов.

Согласно проведенным расчетам,  $\epsilon$  кварцевой керамики при введении  $\text{TiO}_2$  до 20 об. % должно составить для беспористого материала 7,5.

Для проведения эксперимента в качестве матричного материала использовали порошок прозрачного кварцевого стекла, полученный мокрым помолом по типовой технологии, принятой для изготовления крупногабаритных изделий из кварцевой керамики. Общее содержание примесей в материале не превышало 0,1%. В качестве добавки вводили  $\text{TiO}_2$  марки ос.ч. трех зерновых составов, резко различающихся по дисперсности: высокодисперсный исходный порошок, двуокись титана средней дисперсности и крупную фракцию  $\text{TiO}_2$ .

Зерновые составы порошка прозрачного кварцевого стекла, высокодисперсной  $\text{TiO}_2$  и двуокиси титана средней дисперсности приведены на рис. 1. Размер зерен в крупной фракции  $\text{TiO}_2$  находился в пределах 50–100 *мкм*. Крупная добавка и добавка средней дисперсности были получены путем спекания исходной промышленной двуокиси титана до значений кажущейся пористости ~5% с последующим измельчением в вибромельнице, кислотной отмывкой и выделением нужных фракций путем отсева на ситах. Содержание добавки варьировали в пределах 5–20 об. %. Образцы для исследования готовили методом полусухого прессования при удельном давлении  $15 \cdot 10^2 \text{ кг/см}^2$ . Спекание образцов осуществляли в лабораторной печи с силитовыми нагревателями, что обеспечило окислительную среду, необходимую при обжиге титансодержащей керамики. Обжиги проводили с интервалами между конечными температурами в 30–50°C и выдержкой в течение часа.

Кристаллизацию кристобалита в материале оценивали по рентгенограммам, снятым с обожженных образцов, а также дилатометрически по величине кристобалитового эффекта на кривых



термического расширения. Находили средние значения КТР модифицированной керамики в двух температурных интервалах: 130—250 и 20—420°С. Критерием оценки кристаллизации материала являлись не только абсолютные значения КТР, но и их разница в двух указанных интервалах. В качестве предельно допустимых считали температуры, при которых: а) рентгенофазовый анализ устанавливал отсутствие или весьма незначительную интенсивность линий кристобалита; б) отсутствовал заметный кристобалитовый эффект на дилатометрических кривых. При этом разница КТР в двух исследуемых интервалах не превышала 20% (в абсолютном выражении  $\leq 0,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>). Зерновой состав порошков определяли методом седиментационного анализа. Для учета влияния TiO<sub>2</sub> на спекание и механическую прочность соответствующие показатели определяли по общепринятым методам [7]. Исследование диэлектрических свойств и их температурной зависимости проводили на установке «ЗУРНА» при частоте 1010 гц.

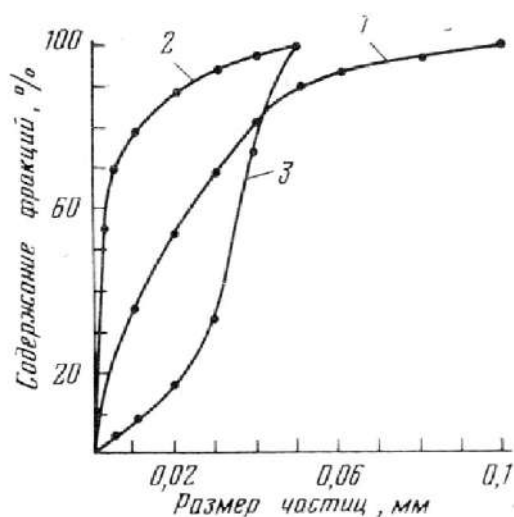


Рис. 1. Интегральные кривые зернового распределения (1 – исходный порошок кварцевого отебла; 2 – высокодисперсная двуокись титана, 3 – двуокись титана средней дисперсности)

Установили, что дисперсность и содержание вводимой двуокиси титана оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации и спекания материала. При введении крупной фракции  $\text{TiO}_2$  предельно допустимая температура обжига модифицированной керамики, содержащей 15—20 об.% добавки, соответствует  $1230^\circ \text{C}$ . С увеличением дисперсности добавки допустимые температуры обжига снижаются до  $1210^\circ \text{C}$  в случае двуокиси титана средней дисперсности и  $1170^\circ \text{C}$  — высокодисперсной добавки (см. таблицу, рис. 2). Так как температура начала кристаллизации прессованных образцов немодифицированной кварцевой керамики, обожженной по этим же режимам, соответствует примерно  $1300^\circ \text{C}$  [8], добавка  $\text{TiO}_2$  снижает ее на  $70$ — $100^\circ \text{C}$ . При введении 5—10%  $\text{TiO}_2$  процесс кристаллизации протекает менее интенсивно. Предельные температуры обжига в этом увеличиваются на  $20$ — $50^\circ \text{C}$ . случае по сравнению с рассмотренными выше композициями.

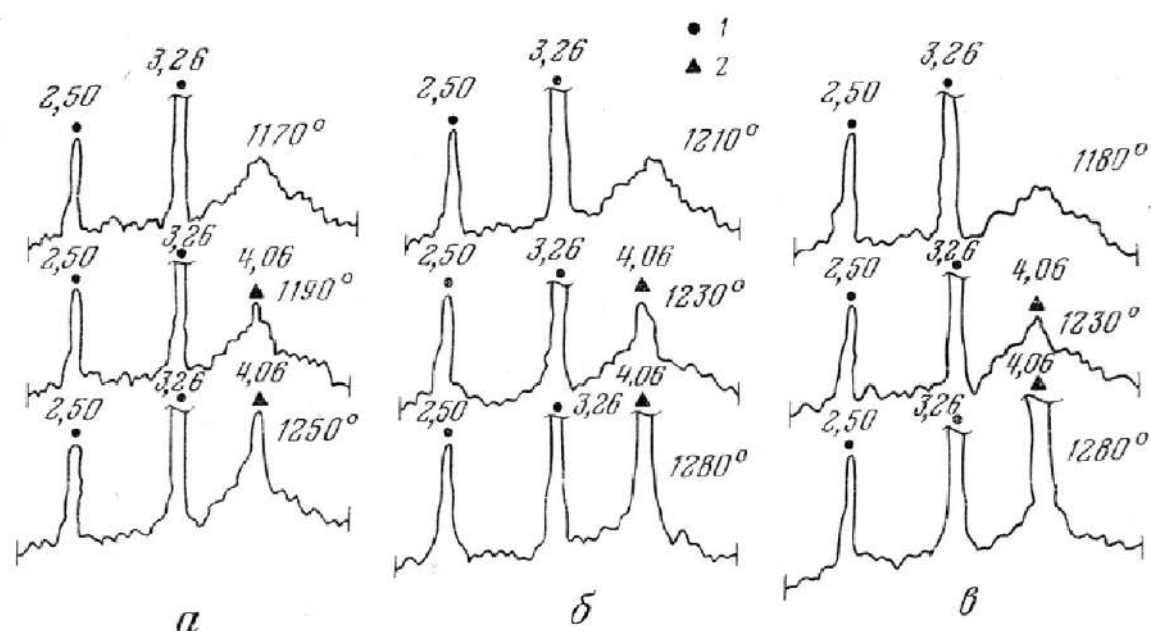


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, обожженных при различных температурах (а — добавка высокодисперсной  $\text{TiO}_2$ , б — средней дисперсности, в — крупной фракции, 1 — рутил, 2 — кристобалит)

### КТР обожженных прессовок кварцевой керамики с добавками двуокиси титана при различных температурах обжига

Характеристики добавки	Т обжига °С	Средние значения КТР в интервале 130–250° С, град <sup>-1</sup> · 10 <sup>6</sup>				Средние значения КТР в интервале 20–420° С, град <sup>-1</sup> · 10 <sup>6</sup>			
		5/9,1*	10/17,5*	15/25,2*	20/32,3*	5/9,1*	10/17,5*	15/25,2*	20/32,3*
Высокодисперсная добавка	1130	0,6	0,9	1,1	1,5	0,5	0,8	1,0	1,3
	1170	1,1	1,5	1,9	2,3	1,0	1,4	1,7	2,1
	1190	1,2	1,7	2,5	2,7	1,1	1,5	2,1	2,2
	1240	1,8	3,5	7,5	10,5	1,5	2,2	4,5	5,5
Добавка средней дисперсности	1180	0,6	0,7	1,2	1,5	0,5	0,6	1,1	1,3
	1210	0,7	1,0	1,5	1,9	0,6	0,9	1,4	1,7
	1230	0,9	1,4	2,1	2,5	0,8	1,1	1,6	2,0
	1280	1,4	2,5	5,9	10,0	1,1	1,8	3,4	5,5
Крупная добавка	1180	0,5	0,6	0,7	0,7	0,5	0,5	0,6	0,6
	1230	0,7	0,7	0,9	1,2	0,6	0,6	0,8	1,0
	1250	0,8	1,1	1,8	2,1	0,6	0,9	1,3	1,5
	1280	0,9	1,6	4,3	9,5	0,7	1,3	2,4	4,7

\* Содержание TiO<sub>2</sub>, об. % / вес. %

Вместе с тем очевидно положительное влияние модифицирующей добавки на процесс спекания материала (рис. 3). При предельно допустимых температурах обжига значения кажущейся пористости образцов с повышенным содержанием добавки (15—20%) составляют 12—14%, т. е. на 7—10% ниже по сравнению с немодифицированной кварцевой керамикой, обожженной в тех же условиях. Дальнейшее повышение температуры обжига вследствие прогрессирующего процесса кристаллизации практически не улучшает спекание материала. При этом имеет место существенный рост КТР в исследуемом интервале температур, появление значительного кристобалитового эффекта и рост интенсивности линий кристобалита на рентгенограммах образцов.

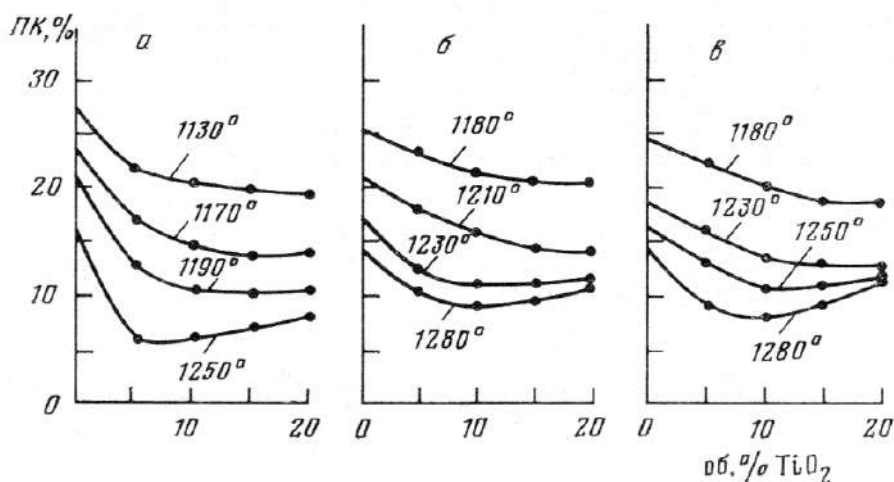


Рис. 3. Зависимость кажущейся пористости образцов модифицированной керамики, обожженных при различных температурах, от содержания  $\text{TiO}_2$  (а — добавка высокодисперсной  $\text{TiO}_2$ , б — средней дисперсности, в — крупной фракции)

Таким образом,  $\text{TiO}_2$  хотя и стимулирует нежелательную кристаллизацию кварцевой керамики, но зато заметно активизирует спекание, при этом высокодисперсная добавка оказывает более эффективное влияние. Природу этого явления можно объяснить исходя из предположения, что в процессе обжига происходит легирование кварцевого стекла двуокисью титана с понижением его вязкости, что подтверждается проведенными нами по методу кручения [9] измерениями эффективной вязкости на образцах с различным содержанием высокодисперсной  $\text{TiO}_2$  (рис. 4). Как видно из рис. 4 при введении  $\text{TiO}_2$  наблюдается заметное снижение эффективной вязкости материала во всем исследованном интервале температур. Одинаковые значения вязкости, соответствующие  $\lg \eta = 8,3—8,5$  (область активного спекания модифицированной керамики), достигаются в случае образцов с 15%  $\text{TiO}_2$  при температурах примерно на  $100^\circ \text{C}$  ниже, чем в случае чистой кварцевой керамики. Подобное снижение имеет место при введении некоторого количества кристаллической фазы (рутила), в принципе увеличивающей эффективную вязкость системы. Поэтому

наблюдаемые закономерности можно отнести лишь за счет структурных изменений в стекле. Внедрение ионов титана, увеличивающее неравновесность системы, снижает температуру начала кристаллизации плавленого кремнезема.

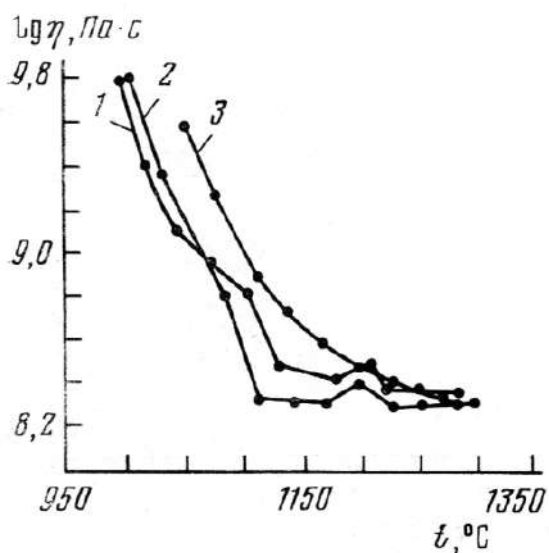


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости материала от температуры при введении 10 об.%  $\text{TiO}_2$  (1), 15 об.%  $\text{TiO}_2$  (2), немодифицированной кварцевой керамики (3)

Микроскопическое исследование измельченных образцов кварцевой керамики с добавкой  $\text{TiO}_2$  показало появление участков с повышенным показателем преломления (значения  $N = (1,466—1,468) \pm 0,002$  вместо  $N = 1,458 \pm 0,002$  для чистого плавленого кремнезема), что подтверждает предположение о внедрении ионов титана в кварцевое стекло. В интервале  $20—420^\circ \text{C}$  средние значения КТР модифицированной керамики, обожженной при предельно допустимых температурах, в случае композиций с 15—20% высокодисперсной  $\text{TiO}_2$  находятся в пределах  $1,7—2,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . При практически одинаковой степени спекания значения КТР для материала с добавкой средней дисперсности снижаются примерно на 20% и с крупной добавкой — в 2 раза. Причиной этому может быть образование в процессе обжига на границе крупных зерен добавки с матрицей

кварцевого стекла, микроразрывов и трещин ввиду различия в величинах их коэффициентов термического расширения. Наличие таких разрывов придает в местах контакта характер точечного сцепления, что создает возможность смещения элементов структуры без общего удлинения образца.

Определение прочности при изгибе и диэлектрических характеристик материала производили на образцах с близкими значениями кажущейся пористости, обожженных при предельно допустимых температурах.

Как приведено ниже, увеличение содержания  $TiO_2$  от 5 до 20% приводит к снижению прочности материала на 20—30%. Механическая прочность снижается также и при увеличении крупности зерна добавки (на 40—50%).

Характеристика добавок	Содержание $TiO_2$ , об.%	Кажущаяся пористость, %	Прочность при изгибе, МПа
Высокодисперсная добавка	5	11,5–13,0	50
	10	10,5–12,0	51
	15	11,5–12,5	45
	20	12,5–13,0	41
Добавка средней дисперсности	5	13,0–14,5	35
	10	13,0–14,0	33
	15	12,5–14,0	33
	20	13,0–14,0	30
Крупная добавка	5	11,5–13,5	32
	10	11,0–12,5	25
	15	11,0–11,5	25
	20	12,0–13,0	22

Снижение прочности может обуславливаться рядом факторов: характером связи на контакте различных фаз, напряжениями, зависящими от разниц их КТР, а в случае крупнозернистой добавки еще и увеличением общего содержания крупных фракций в материале.

Экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости от содержания добавки при введении двуокиси титана различной дисперсности представлены кривыми 1—3, рис. 5. На этом же рисунке

(кривая 4) рассмотрена расчетная зависимость диэлектрической проницаемости для абсолютно плотного материала (по формуле (1)). Вследствие значительной пористости образцов, влияние которой аналогично введению фазы с более низкой диэлектрической проницаемостью, полученные экспериментальные значения  $\epsilon$  модифицированной керамики ниже расчетных для абсолютно плотного материала. При учете пористости расчетные значения  $\epsilon$  (рис. 5, кривая 5) близки к экспериментальным для образцов с добавкой средней дисперсности и крупной фракции  $\text{TiO}_2$ . В случае высокодисперсной добавки экспериментальные значения  $\epsilon$  у всех исследованных составов несколько превышают соответствующие расчетные величины.

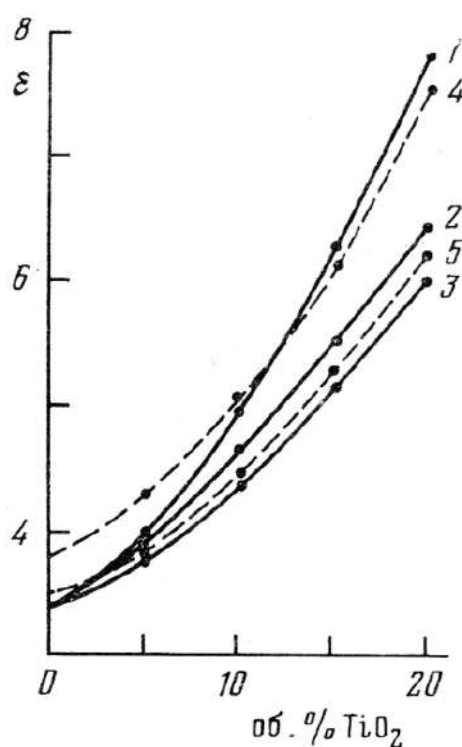


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости обожженных прессовок модифицированной керамики от содержания  $\text{TiO}_2$  (1 — композиции с высокодисперсной двуокисью титана пористость образцов 12,5—15%), 2 — композиции с крупной фракцией  $\text{TiO}_2$  (пористость образцов 12,5—13,5%), 3 — композиции с двуокисью титана средней дисперсности (пористость образцов 14—15%), 4 — расчетная кривая для абсолютно беспористого материала 5 — расчетная кривая для материала с пористостью 13%)

Модифицированная керамика характеризуется удовлетворительной стабильностью  $\epsilon$  в широком интервале температур. Максимальное относительное изменение  $\epsilon$  наблюдали на образцах с 20% высокодисперсной добавки (6,1% при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ ). У остальных составов изменение  $\epsilon$  не превышало 4,5% вплоть до температуры 700—750° С (см. рис. 6). В отличие от монотонного роста  $\epsilon$  чистой кварцевой керамики ТК $\epsilon$  модифицированного материала с увеличением температуры меняет знак. Как видно из рис. 6, с повышением дисперсности добавки заметно возрастает вклад ее отрицательного ТК $\epsilon$  в общий ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости композиционного материала.

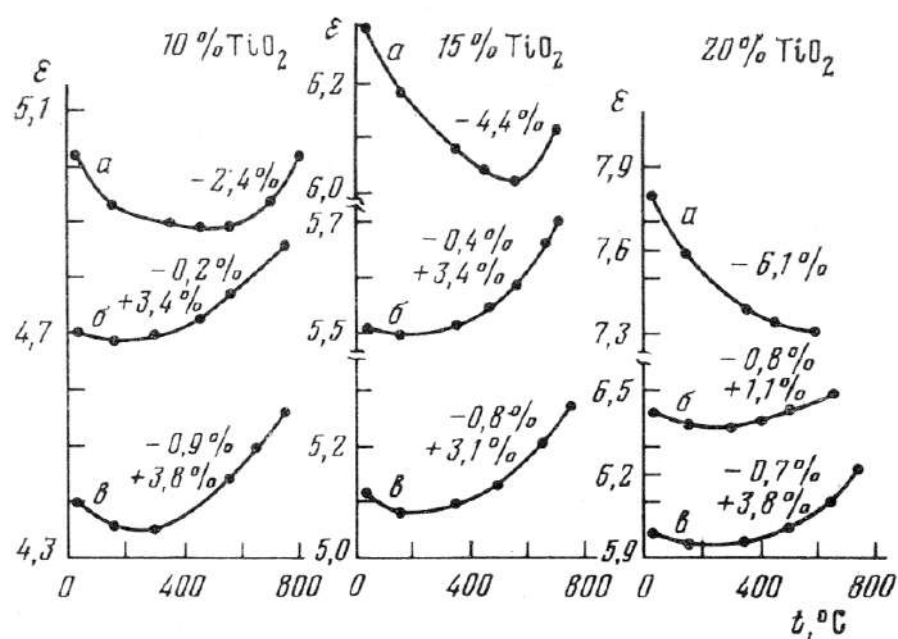


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости обожженных прессовок модифицированной керамики с добавкой высокодисперсной  $\text{TiO}_2$  (а), крупной фракции  $\text{TiO}_2$  (б), средней дисперсности (в) (в процентах у кривых показано максимальное относительное изменение  $\epsilon$ )

Результаты исследования температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  модифицированной керамики представлены на рис. 7. Значения  $\text{tg}\delta$  в



обычных условиях находятся в пределах  $4\text{--}8 \cdot 10^{-4}$ . Существенный рост  $\text{tg} \delta$  начинается с температуры  $400\text{--}450^\circ \text{C}$ . Более благоприятной температурной зависимостью  $\text{tg} \delta$  обладают композиции, содержащие крупную фракцию  $\text{TiO}_2$  и добавку средней дисперсности. В этом случае при введении  $\text{TiO}_2$  до 15% значения  $\text{tg} \delta$  не превышают 0,02 вплоть до температуры  $700\text{--}750^\circ \text{C}$ .

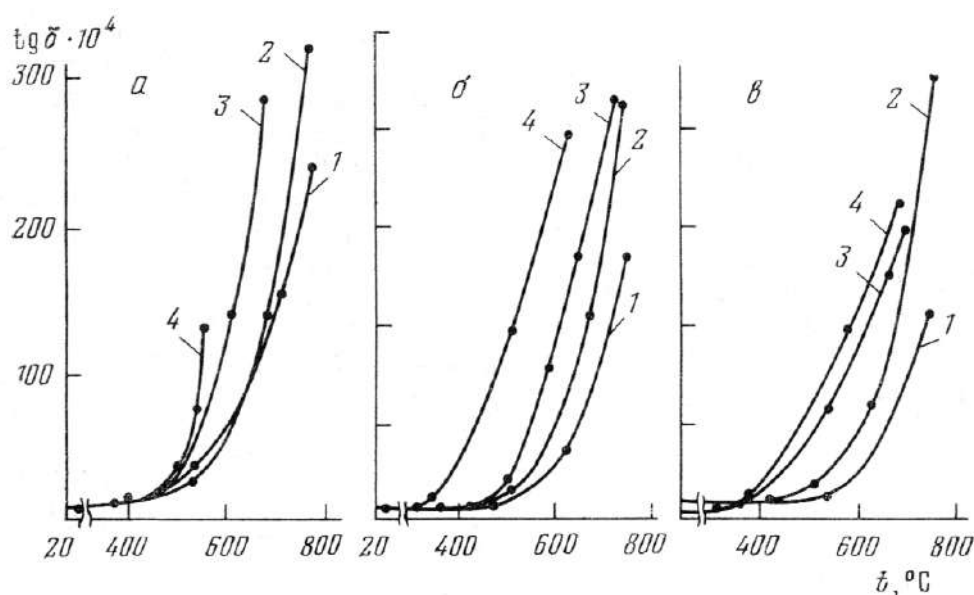


Рис. 7. Температурная зависимость  $\text{tg} \delta$  модифицированной керамики с добавкой высокодисперсной  $\text{TiO}_2$  (а), средней дисперсности (б), крупной фракции (в) (цифры у кривых соответствуют содержанию  $\text{TiO}_2$ : 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20 об. %)

## ВЫВОДЫ

Добавки  $\text{TiO}_2$ , введенные в керамику на основе кварцевого стекла, интенсифицируя процесс кристаллизации кварцевого стекла, снижают допустимые температуры обжига материала и активируют процессы спекания, протекающие при обжиге. Зависимость  $\epsilon$  от содержания  $\text{TiO}_2$  в основном соответствует расчетным данным.

## Литература

1. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М., «Металлургия», 1974, с. 263.

2. Ricker R. W., Hummerl F.A. J. Amer. Ceram. Soc., v. 34, 271 (1951).
3. Evans D.L. J. Amer. Ceram. Soc., v. 53, 418 (1970).
4. Кинд Н. Е., Махлина Г. А. В сб. «Стеклообразное состояние». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 331.
5. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г., Бурыкина А. Л. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М., «Металлургия», 1969, с. 40.
6. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Ж. техн. физики, т. 21, 678 (1951).
7. Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Гузман И. Я. и др. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М., Стройиздат, 1972, с. 350.
8. Нишанова И. Е. Канд. дис., М., 1966.
9. Залкинд И. Я., Лебедева Н. Ф., Соколов Б. Н. В сб. «Наладочные и экспериментальные работы ОРГРЭС». М.— Л., Госэнергоиздат, 1950, с. 110.

УДК 666.65:666.762:(661.863.2+661.876.2)

В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский, М. А. Андрианов, Е. Д. Резникова,  
А. В. Сатановский

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХРОМИТОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ**

Изучено получение керамики из хромитов, модифицированных кальцием, приготовленных различными методами. Исследованы синтез хромитов и кинетика спекания хромита лантана. Плавный хромит иттрия с содержанием добавки больше 4–5 мол. %, по данным рентгенофазового анализа, двухфазный. В модифицированном хромите лантана второй фазы не обнаружено. Исследовано влияние термообработки в различных средах (окислительной и инертной) на валентное состояние хрома и стехиометрию по кислороду. Рассмотрен механизм дырочной проводимости в хромитах.

Современная техника высоких температур ставит перед исследователями задачи разработки новых материалов, обладающих специфическим набором свойств. Создание тепловых агрегатов для работы в окислительных условиях при температуре свыше 1700° С связано, наряду с другими, с проблемой разработки проводящих материалов, устойчивых к воздействию агрессивных сред. Конструкционные материалы таких устройств должны обладать: высокими температурой плавления и уровнем проводимости, типом проводимости – электронным, механической прочностью и термостойкостью, достаточной для работы в периодическом режиме. Для нагревательных элементов сопротивления весьма существенны также проводимость при низкой температуре, достаточная для джоулева

разогрева, и отрицательная или пологая положительная температурная зависимость проводимости, обеспечивающая простоту регулирования.

В значительной степени поставленным требованиям удовлетворяют материалы на основе хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия. Некоторые свойства хромитов РЗЭ были освещены еще в работе [1]. Это высокотемпературные материалы, устойчивые к воздействию окислительной среды, высокий уровень проводимости которых обусловлен наличием элемента переменной валентности – хрома. Известно, что в материалах со структурой перовскита типа  $ABO_3$  (А – РЗЭ или иттрий со стабильной валентностью  $3^+$ ; В – поливалентный элемент, легко меняющий валентность от  $3^+$  до более высокой) электропроводность обусловлена перескоком электрона от  $Cr^{3+}$  к иону хрома с более высокой валентностью. Уровень электронной проводимости, по соображениям [2] будет тем выше, чем устойчивее валентность редкоземельного иона, равная  $3^+$ . При рассмотрении электронной конфигурации ионов РЗЭ и иттрия, тремя внешними валентными электронами обладают лантан, иттрий, гадолиний и лютеций. Хромит лантана является самым высокотемпературным и обладает наиболее высоким уровнем проводимости. Температура плавления и проводимость остальных хромитов несколько ниже. Высокотемпературная эксплуатация изделий из хромитов на воздухе может сопровождаться испарением оксида хрома [3] и обогащением их поверхности оксидом РЗЭ. При использовании хромита лантана, склонность оксида лантана к гидратации обуславливает возможность механического разрушения или повреждения изделий при длительной службе в периодическом режиме. Кроме того, малая устойчивость оксида лантана к хранению на воздухе, вызывает необходимость выполнения некоторых условий при синтезе материалов на его основе. Среди перечисленных, доступным и

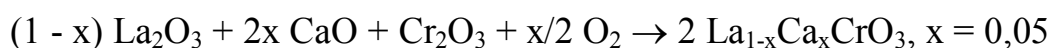
устойчивым к гидратации является оксид иттрия. В настоящее время наиболее изученным и применяемым является хромит лантана, в то время как информация о хромите иттрия, имеющем некоторые технологические преимущества, отрывочна и несистематична, что ограничивает применение этого перспективного высокотемпературного материала.

Уровень проводимости собственно хромитов РЗЭ и иттрия недостаточен для джоулевого разогрева элементов на их основе от нормальной температуры. Для повышения уровня проводимости хромитов используют легирование их щелочноземельными элементами. Компенсация избыточного отрицательного заряда, возникающего при замене редкоземельного иона на щелочноземельный, возможна как за счет повышения валентности хрома, так и за счет уменьшения концентрации кислородных вакансий.

В настоящей статье рассмотрены основы технологии получения и некоторые свойства керамики из хромита лантана, легированного кальцием, и хромита иттрия, легированного магнием и кальцием. Материалы получены в окислительных условиях методами высокочастотного плавления в «холодном» контейнере, твердофазового синтеза из оксидов и соосаждением из растворов азотнокислых солей.

Исследование материалов на основе хромитов проводили как сравнением свойств материала одного состава, полученного разными методами, так и при выборе оптимального состава в широком количественном диапазоне разных добавок при одном методе синтеза – высокочастотном плавлении.

Материалы на основе хромита лантана, легированного 5 мол. % CaO, получали из оксидов плавлением [5], твердофазовым синтезом по схеме:



и совместным осаждением гидроксидов из растворов азотнокислых солей с последующей прокалкой. Так были получены материалы, устойчивые к гидратации; для изготовления изделий использовали материал, синтезированный плавлением, из которого готовили шихту заданного зернового состава.

Исходные порошки для изготовления образцов представлены частицами микронных размеров. Удельные поверхности материалов, определенные по методу БЭТ, различны и составляют 1,10; 1,69; 2,42 м<sup>2</sup>/г (I, II, III, рис. 1). Полученные из порошков при давлении прессования 200 МПа образцы спекали на воздухе при нагреве с постоянной скоростью 5–10 град/мин, фиксируя изменение их линейных размеров.

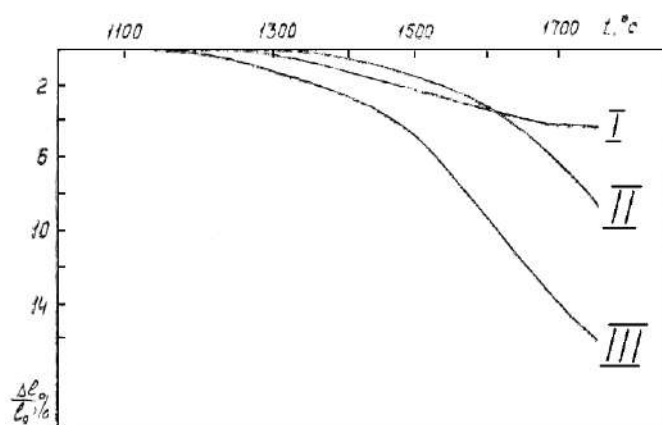


Рис. 1. Изменение линейных размеров образцов при нагреве с постоянной скоростью (5 град/мин) в зависимости от метода синтеза твердого раствора  $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$ : I — плавление; II — твердофазовый синтез; III — термообработка оксидов

Наиболее интенсивно уплотняется материал III. Спекание начинается при 1140 – 1170° С, усадка достигает максимальной скорости при 1570 – 1590° С. Для материала II начало усадки соответствует интервалу температур 1300 – 1340° С, а максимальная

скорость усадки – 1720 – 1740° С. Для плавленного материала уплотнение происходит наименее интенсивно.

Высокая дефектность материала III обеспечивает при одном и том же температурном режиме значительно большие уплотнения и большую конечную плотность керамики по сравнению с материалами I и II (таблица).

Т а б л и ц а

Керамические свойства образцов материалов состава  $La_{0,95}Ca_{0,05}CrO_3$ ,  
полученных разными методами

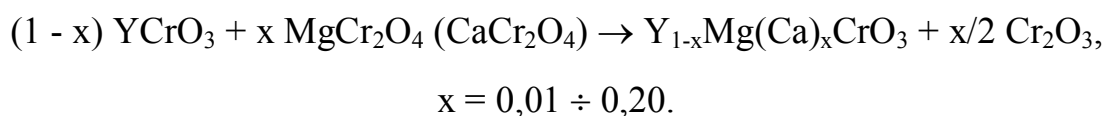
Материал	Относительная плотность сырца, %	Относительная плотность керамики, %	Объемная усадка, %	Кажущаяся пористость керамики, %
I	76,3	80,9	4,6	18,0
II	66,7	86,5	19,8	9,5
III	58,3	90,9	32,6	3,0

Материал, синтезированный термообработкой продуктов соосаждения, имеет мелкокристаллическую структуру с преобладающим размером кристаллов 4 – 20 мкм, по сравнению с 10 – 60 мкм для материалов I и II.

Таким образом, использование высокоактивных порошков хромитов, синтезированных термообработкой совместно осажденных гидроксидов, позволяет получать в окислительном обжиге плотные материалы с открытой пористостью менее 3 % и отказаться от обжига в среде с низким парциальным давлением кислорода, что недостижимо при спекании в окислительной среде материалов твердофазового синтеза и плавленного.

Исследование влияния легирующих добавок на материалы на основа иттрия состояло в изучении составов с высоким (до 20 мол. %) содержанием легирующей добавки. Тройной диаграммы состояния,

включающей оксиды Y, Cr, Mg(Ca) неизвестно. В соответствующих двойных диаграммах существуют устойчивые высокотемпературные хромиты вида  $YCrO_3$ ,  $MgCr_2O_4$ , и  $CaCr_2O_4$ . Предварительные эксперименты показали, что при синтезе в «холодном» контейнере образуются приведенные выше хромиты и твердые растворы на их основе. В соответствии с этим расчет шихты для синтеза вели по схеме:



Комплексное исследование процесса синтеза хромитов, осуществленное методами дифференциального термогравиметрического, дилатометрического, рентгенофазового анализа, а также оптической и электронной микроскопии, позволило установить, что синтез материалов протекает через ряд промежуточных стадий с образованием высших соединений хрома с валентностью  $5^+$  и  $6^+$ . Температура синтеза составляла более  $2500^\circ C$  – при плавлении,  $1500^\circ C$  в течение 3 ч – при твердофазовом методе и  $900^\circ C$  в течение 1 ч – при соосаждении.

По данным рентгенофазового анализа, в материале после плавления процесс синтеза завершен. В материалах твердофазового синтеза обнаружены небольшие количества исходных оксидов, в полученных соосаждением – хроматов.

Рентгенофазовый анализ материала состава  $La_{0,95}Ca_{0,05}CrO_3$ , полученного плавлением, показал лишь пики, характерные для хромита лантана. Исследование материалов на основе хромита иттрия определило, что основной слагающей фазой для всех образцов является твердый раствор на основе орторомбического хромита иттрия. Рентгенограммы легированных материалов характеризуют равномерное распределение добавок, соединения эти хорошо кристаллизованы. На рентгенограммах образцов, легированных магнием, при введении его



свыше 5 мол. % кроме линий, отвечающих твердому раствору на основе  $YCrO_3$ , появляются линии магнезиохромита. Комплексное исследование материалов, легированных кальцием, показало, что хромит кальция в виде второй фазы присутствует при введении его свыше 4 мол. %.

На рентгенограммах легированных материалов зафиксировано смещение линий, принадлежащих орторомбическому перовскиту. Проведенные измерения периодов решетки и расчет на их основании объемов элементарных ячеек обнаруживают некоторое уменьшение объема ячейки легированных материалов по сравнению с чистым хромитом иттрия. Отсутствие различий в действии магния и кальция, несмотря на существенную разницу их ионных радиусов, позволяет полагать, что решающее влияние оказывает появление в легированных материалах некоторого количества шестивалентного хрома, ионный радиус которого почти вдвое меньше ионного радиуса трехвалентного хрома. Эти соображения соответствуют предложенному механизму проводимости хромитов по «дыркам» шестивалентного хрома, которых в легированных материалах больше, чем в чистых.

Изучение факторов, определяющих поведение хромитов в средах с различным парциальным давлением кислорода, было проведено на хромите иттрия, полученном высокочастотным плавлением. Исследовали материалы после синтеза в окислительных условиях, а также после термообработки в инертной среде и на воздухе. Были определены валентные состояния хрома и содержание кислорода в образцах с различной предысторией. Материалы, прошедшие окислительную обработку, характеризуются наличием некоторого количества шестивалентного хрома (до 15 – 20 % в наружных слоях зерен). В соответствии с этим, содержание кислорода в таких материалах несколько превышает стехиометрическое. Материалы после обработки в инертной среде содержат только трехвалентный хром, а

содержание кислорода в них соответствует стехиометрическому. Так как методика определения валентных состояний позволяет судить о состоянии поверхности частиц материала, зафиксированное наличие фазы измененного состава на поверхности частиц объясняет затруднение протекания диффузионных процессов при твердофазовом спекании. Летучесть соединений шестивалентного хрома в окислительной среде также препятствует уплотнению керамики в этих условиях. Исследование зависимости уплотнения хромомагнезиальной шпинели от парциального давления кислорода при термообработке проведено в [7] и показано, что получение плотных образцов возможно при давлении кислорода, близком равновесному для реакции:



Аналогичные исследования, выполненные для хромита лантана [8], определили условия получения образцов с плотностью, близкой к теоретической –  $t = 1600 - 1700^\circ \text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ Па}$ .

Одним из наиболее существенных свойств высокотемпературных материалов, используемых в качестве проводников электрического тока, является проводимость, ее характер и тип носителей, температурная зависимость. Проведенные исследования позволили установить, что хромиты лантана и иттрия являются электронными проводниками «дырочного» типа. Основные носители тока – «дырки» – возникают при переходе в окислительных условиях части ионов хрома из состояния  $\text{Cr}^{3+}$  в состояние  $\text{Cr}^{6+}$ . Спекание образцов в инертной среде понижает их проводимость вследствие восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного и требует в дальнейшем окислительной обработки. В работе [9] приведены рациональные режимы такой обработки.

Типичная кривая температурной зависимости хромитов лантана или иттрия, легированных щелочноземельными элементами, приведена на рис. 2. Зависимость эта носит экстремальный характер; энергия

активации процесса в интервале  $20 - 1000^\circ \text{C}$  составляет величину порядка  $0,15 \text{ эВ}$ . С повышением температуры энергия активации процесса резко снижается и при температуре  $> 1400^\circ \text{C}$  меняется знак температурного коэффициента проводимости. Причиной этому может служить либо уменьшение подвижности носителей вследствие теплового разупорядочения, либо изменение природы носителей от р-типа к n-типу. Слабая зависимость проводимости от температуры в области  $1000 - 1600^\circ \text{C}$  весьма благоприятна для создания схемы питания нагревательных элементов сопротивления на основе хромитов.

Влияние вида и количества легирующей добавки на свойства хромитов было исследовано на примере хромита иттрия, легированного магнием и кальцием. Изучали температурную зависимость проводимости в широком интервале температур и высокотемпературную ползучесть – при изгибе,  $t = 1500^\circ \text{C}$ ,  $\sigma = 3 \text{ МПа}$ .

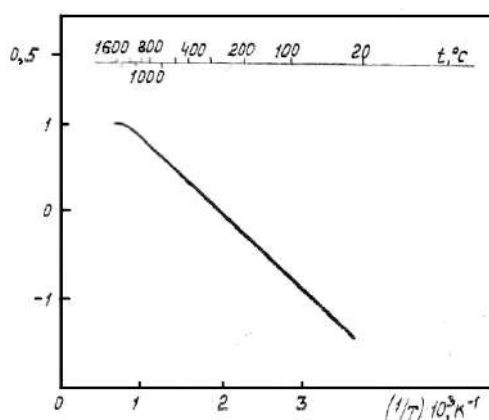


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости хромитов

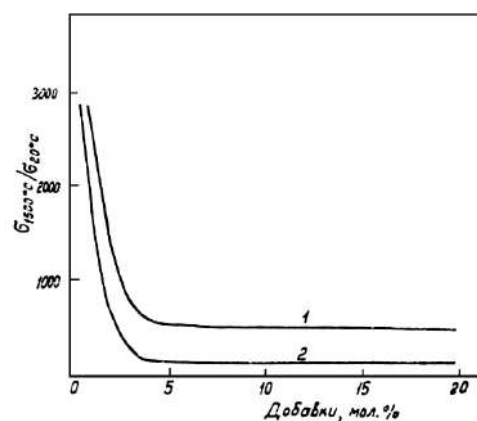


Рис. 3. Соотношение высокотемпературной и низкотемпературной проводимости хромита иттрия: 1 – легированного магнием; 2 – легированного кальцием

Материалы, легированные кальцием, обладают более высоким уровнем проводимости, чем легированные магнием. Соотношение высокотемпературной и низкотемпературной проводимости,

приведенное на рис. 3, демонстрирует преимущество первых. При исследовании высокотемпературной ползучести показано, что характеристика эта мало меняется при увеличении содержания легирующей добавки (рис. 4). В дальнейшем, для изготовления изделий был принят состав с 15 мол. %  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , обладающий наиболее высоким уровнем проводимости.

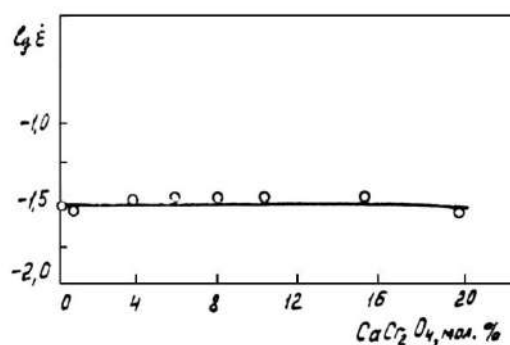


Рис. 4. Высокотемпературная ползучесть при изгибе хромита иттрия

Благоприятное сочетание основных физических свойств керамики на основе легированных хромитов лантана и иттрия позволяет считать ее весьма перспективной для создания высокотемпературных конструкций, работающих под действием электрического тока. Для расчета таких конструкций необходимо знание некоторых теплофизических и термомеханических характеристик.

Исследование температурной зависимости предела прочности, ползучести, а также модуля упругости и коэффициента термического расширения было проведено на керамике из плавленого материала состава  $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$ . Для материалов на основе хромита иттрия были исследованы предел прочности при изгибе, высокотемпературная ползучесть, коэффициент термического расширения, излучательная способность и теплопроводность.

Технология изготовления образцов для исследований термомеханических свойств материалов на основе хромита лантана и основные результаты приведены в работе [10]. Основные теплофизические характеристики легированного хромита иттрия приведены в работе [11].

Значительные величины коэффициентов термического расширения исследуемых материалов  $(8 \div 10) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и невысокий уровень теплопроводности (рис. 5) в рабочем интервале температур обуславливают недостаточную термостойкость изделий из этих материалов. Для хромита лантана, кроме перечисленного, неблагоприятное влияние на термостойкость оказывает наличие двух обратимых полиморфных превращений при температурах  $290 \pm 5^\circ \text{C}$  и  $1650 \pm 20^\circ \text{C}$  соответственно. Задача повышения термостойкости изделий при сохранении достаточного уровня электропроводности и термомеханических свойств была решена выбором оптимальной геометрии нагревателя [12] и путем подбора зернового состава порошков, обеспечивающего получение керамики, сочетающей возможно более высокий предел прочности с пониженными значениями модуля упругости и некоторого снижения коэффициента термического расширения.

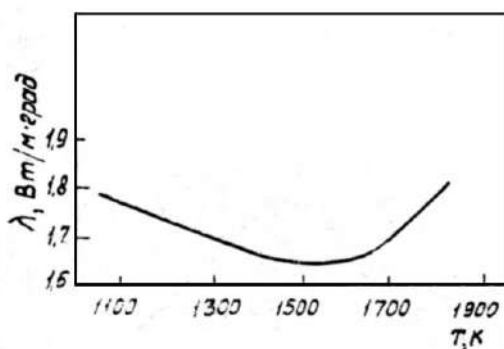


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности материала состава  $\text{YCrO}_3 - 15 \text{ мол. \% CaCr}_2\text{O}_4$

Зернистая керамика была изготовлена из материала состава  $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$ , полученного высокочастотным плавлением оксидов и их термообработкой при  $1500^\circ\text{C}$  из масс с предельным размером зерна 1 – 2 мм.

Зернистые материалы характеризуются усадкой 1 – 5 % по сравнению с 10 – 12 % для плотной керамики. При столь небольших усадках изучение объемных изменений при обжиге зернистых масс не дает сведений, позволяющих выбрать условия спекания, необходимые для получения плотного материала. Исследование спекания вибромолотой составляющей шихты позволяет оценивать возможные процессы упрочнения и зернистых материалов, содержащих высокодисперсный компонент (рис. 6). Достаточно прочная зернистая керамика ( $\sigma_{\text{изг}} \cong 20$  МПа) была получена при спекании в течение 2 – 3 ч при  $1700 - 1720^\circ\text{C}$ ; относительная плотность ее составляла  $\sim 80\%$ . Сравнение термической стойкости плотного материала (потеря прочности при термоударе составляет около 60 %) и зернистого (потеря прочности при термоударе составляет 10 – 30 %) показывает, что плотноспеченная керамика обладает значительно меньшей термостойкостью и не может быть использована в условиях нестационарного теплового режима службы. Все параметры зернистой керамики в значительной степени отвечают требованиям высокотемпературного проводника или нагревателя сопротивления, способного служить в окислительной среде при температурах до  $1850^\circ\text{C}$ .

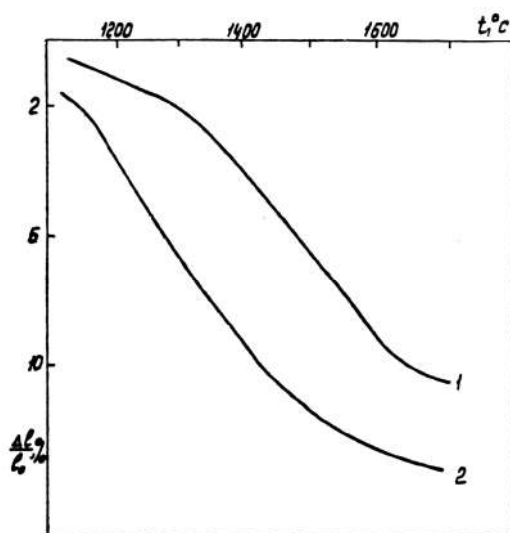


Рис. 6. Кривые непрерывной усадки образцов из твердого раствора  $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$  при нагреве с постоянной скоростью (5 град/мин) в гелии: 1 – плавный материал  $S_{\text{уд}} = 2,05 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 – материал твердофазового синтеза ( $S_{\text{уд}} = 2,3 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Изделия из керамики на основе хромита лантана зернистого строения были изготовлены при применении в качестве связки водного раствора мылообразующего ПАВ. Из приготовленной массы методом протяжки были получены стержни и трубы диаметром до 45 мм с различной толщиной стенки и длиной до 700 мм. Ресурсные испытания нагревателей в периодическом режиме (нагрев – выдержка при  $1800^\circ \text{C}$  3 ч – охлаждение до  $20^\circ \text{C}$ ) при продолжительности цикла 12 ч показали, что нагревательные элементы работоспособны в течение 200 – 250 циклов без разрушения. Вольт-амперные характеристики нагревателей в службе изменялись после 500 ч работы при  $1800^\circ \text{C}$  на активной поверхности нагревателя не более, чем на 15 % от начальной величины.

Устойчивость хромитов к воздействию окислительной среды при высоких температурах, высокие температура плавления и уровень проводимости в широком интервале температур, позволяют рекомендовать их к использованию в энергетических установках в

контакте с продуктами сгорания органического топлива. В связи с этим, важен вопрос устойчивости этих материалов к воздействию расплава угольного шлака. Определение степени взаимодействия проводили на материале состава  $YCrO_3 - 15 \text{ мол. \% } CaCr_2O_4$  на модельных установках как в статическом [13], так и в динамическом режимах при вращении образца расплаве шлака под действием электрического тока. Продуктов взаимодействия материала со шлаком обнаружено не было.

Приведенные данные в значительной степени расширяют возможности использования нового класса высокотемпературных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зырин А. В., Дубок В. А., Тресвятский С. Г. В сб.: Химия высокотемпературных материалов. Л., «Наука», 59 – 65.
2. Гильдерман В. К., Земцов В. И., Неуймин А. Д., Пальгуйев С. Ф. В сб. научных трудов ин-та электрохимии УФАН. Свердловск, 1978, вып. 27, 83 – 87.
3. Tresvjatsky S. G. e. a. «Rev. Int. Hautes Refract.», 1968, 5, 45 – 50.
4. Пат. № 50-15315 (Япония).
5. Александров В. И., Осико В. В., Татаринцев В. М. «Приборы и техника эксперимента», 1970, № 5, 222 – 224.
6. Андрианов М. А., Балкевич В. Л., Бусыгина Л. Д. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1980, вып. 116, 3 – 5.
7. Anderson H. U. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1974, 57, № 11, 34 – 37.
8. Group L., Anderson H. U. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1976, 59, № 9, 449 – 450.
9. Резникова Е. Д., Попильский Р. Я., Спиридонов Э. Г. и др. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1978, вып. 100, 26 – 29.



10. Балкевич В. Л., Андрианов М. А., Сотников В. Е. и др. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1979, вып. 108, 70 – 73.

11. Барыкин Б. М., Резникова Е. Д., Попильский Р. Я., Спиридонов Э. Г. «Теплофизика высоких температур», 1982, № 2.

12. Андрианов М. А., Балкевич В. Л. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1977, вып. 98, 40 – 43.

13. Реков А. И., Серебренникова В. Е., Залкинд И. Я. и др. В кн.: МГД-электростанции на твердом топливе. Под ред. Б. Я. Шумяцкого. М., Ин-т высоких температур АН СССР, 1979, 208 – 216.

УДК 666.762.86

**С. С. АПОЯН, инж., В. С. БАКУНОВ, канд. техн. наук, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, д-р техн. наук**

Институт высоких температур АН СССР,

МХТИ им. Д. И. Менделеева

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ ХРОМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ**

Изучение синтеза и спекания магнезиохромита, изготовленного из узкофракционированных порошков реагентов [1], позволило установить температуры начала и завершения синтеза в зависимости от гранулометрического состава заготовки. Выявлен односторонний характер гетеродиффузии ионов магния при химической реакции.

Настоящая работа рассматривает результаты комплексного определения изменений электропроводности и линейных размеров модельных заготовок стехиометрического состава магнезиохромита при совмещении его синтеза и спекания в одном обжиге. Повышенная чувствительность электропроводности к диффузионным процессам [2] позволила получить дополнительно данные об интенсивности протекания реакции, ее температурных границах. Использованы три модельные массы  $M_{05}X_{05}$ ,  $X_{150}M_{05}$ ,  $M_{150}X_{05}$  с различным размером частиц исходных компонентов (см. таблицу). Совместное измерение электропроводности и расширения, (усадки) проводили на высокотемпературной установке по ранее описанной методике [2].

Индексы массы*	Размер частиц, мкм		Удельная поверх- ность, м <sup>2</sup> /г		Кажущая ся плотность	Относительная плотность прессовки**, %
	оксид магния	оксид хрома	оксид магния	оксид хрома		

					прессовк и, г/см <sup>3</sup>	
M <sub>05</sub> X <sub>05</sub>	1	1	7,0	8,3	2,65	56
M <sub>05</sub> X <sub>150</sub>	1	100-200	7,0	1,7	3,32	70
M <sub>150</sub> X <sub>05</sub>	100-200	1	1,3	8,3	3,05	64

\* Индексы обозначают средний размер частиц фракции в мкм; М – оксид магния, X – оксид хрома.

\*\* Определена по расчетному значению истинной плотности стехиометрической смеси оксидов.

Предварительно получены кривые изменения электропроводности при нагреве и охлаждении прессовок из тонкодисперсных порошков чистых исходных компонентов (MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и синтезированной шпинели (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), что позволило отделить эффект синтеза на кривых электропроводности от явлений, обусловленных спеканием отдельных веществ. Эти зависимости в дальнейшем рассматривали как эталонные.

Электропроводность эталонных прессовок при нагревании изменяется по сложной кривой, Имеются участки замедления ее роста и даже локального спада (для оксида хрома). Электропроводность спеченных образцов оксида хрома и магнезиохромита выше эталонов, что характерно для материалов с высокой объемной проводимостью. Электропроводность периклаза на несколько порядков меньше, чем магнезиохромита и оксида хрома, а у исходной прессовки выше, чем у спеченного образца (характерно для изоляторов).

Изучение электропроводности при синтезе позволило выявить некоторые особенности взаимодействия исходных фаз. Поскольку объемное содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте в 2,6 раза превышает содержание периклаза, прессовка массы M<sub>05</sub>X<sub>05</sub> представляет собой хромоксидную

матрицу, содержащую периклаз преимущественно в виде включений. Электропроводность прессовки до начала реакции (650–700°C) определяется состоянием матрицы оксида хрома (рис. 1). Выше этих температур наблюдается снижение кривой. Это происходит до начала роста дилатометрической кривой. Наличие снижения кривой электропроводности и примерно горизонтального участка может быть обусловлено тем, что абсолютное увеличение проводимости при нагреве компенсируется ее уменьшением из-за начавшегося процесса синтеза. Уменьшение электропроводности связано с образованием менее проводящего соединения из более проводящего. Электропроводность образцов при охлаждении практически совпадает с электропроводностью эталона. То же показали испытания образцов при втором цикле термообработки.

Измерения подтверждают ранее предложенную [1] картину синтеза магнезиохромита в тонкозернистой массе  $M_{0.5}X_{0.5}$ . Интенсивная гетеродиффузия компонентов происходит уже на начальных стадиях синтеза (750–900°C) одновременно по всему объему образца ввиду дисперсности и равномерного распределения компонентов. Синтез начинается раньше, чем дилатометрическое расширение (900°C по кривой  $\Delta L/L$ ), а именно в интервале 750–850°C. Образование сплошного каркаса шпинели завершается примерно при 1000°C.

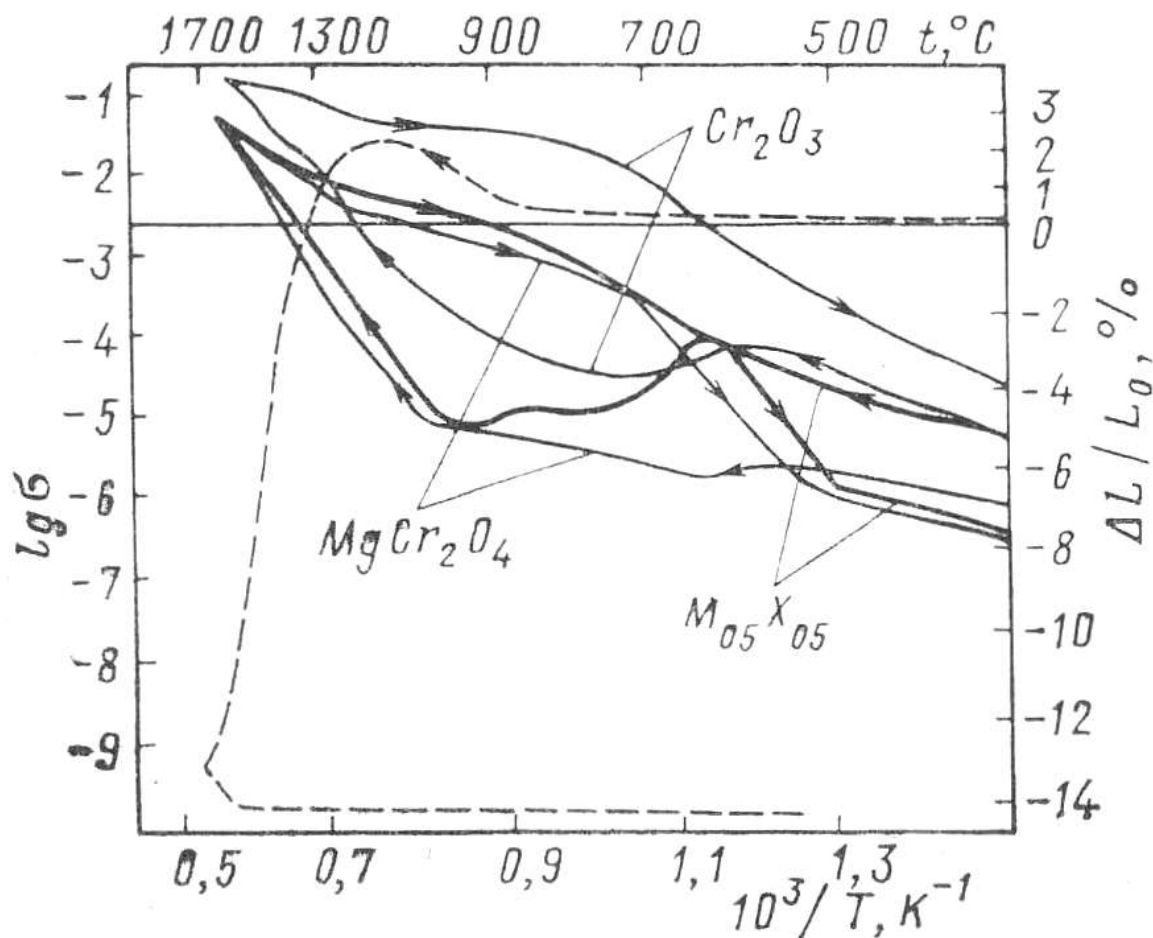


Рис. 1. Изменение электропроводности  $\sigma$ ,  $Om \cdot cm^{-1}$  (сплошная линия) и линейных размеров (пунктирная) массы  $M_{05}X_{05}$  и эталонов при нагреве и охлаждении

Характер температурной зависимости электропроводности образцов  $X_{150}M_{05}$  (рис. 2) существенно отличается от предыдущей. В низкотемпературной области электропроводность массы меньше не только у оксида хрома, это и магне-зиохромита, что объясняется структурой прессовки: крупные зерна  $Cr_2O_3$  частично покрыты тонкодисперсным периклазом, вследствие чего ухудшается контакт между первыми. При температуре около  $800^\circ C$  электропроводность интенсивно возрастает (исчезают изолирующие прослойки периклаза). Дальнейший нагрев приводит, вероятно, к образованию в перемычке

более проводящих, чем магнезиохромит, твердых растворов оксида хрома. Основная часть периклаза, расположенная в крупных промежутках между зернами оксида хрома, в отличие от тонких прослоек вовлекается в реакцию позднее.

Кривая электропроводности массы  $X_{150}M_{05}$  при охлаждении расположена между эталонами, поскольку охлаждение образца происходит еще при незаконченном синтезе. Электропроводность соответствует более проводящим твердым растворам оксида хрома. На это указывает также характер изменения проводимости массы во втором цикле термообработки (рис. 2). Кривая повторного нагрева расположена между кривыми эталонов шпинели и оксида хрома. При охлаждении электропроводность меньше, чем при охлаждении в первом цикле, что указывает на дальнейшую гомогенизацию.

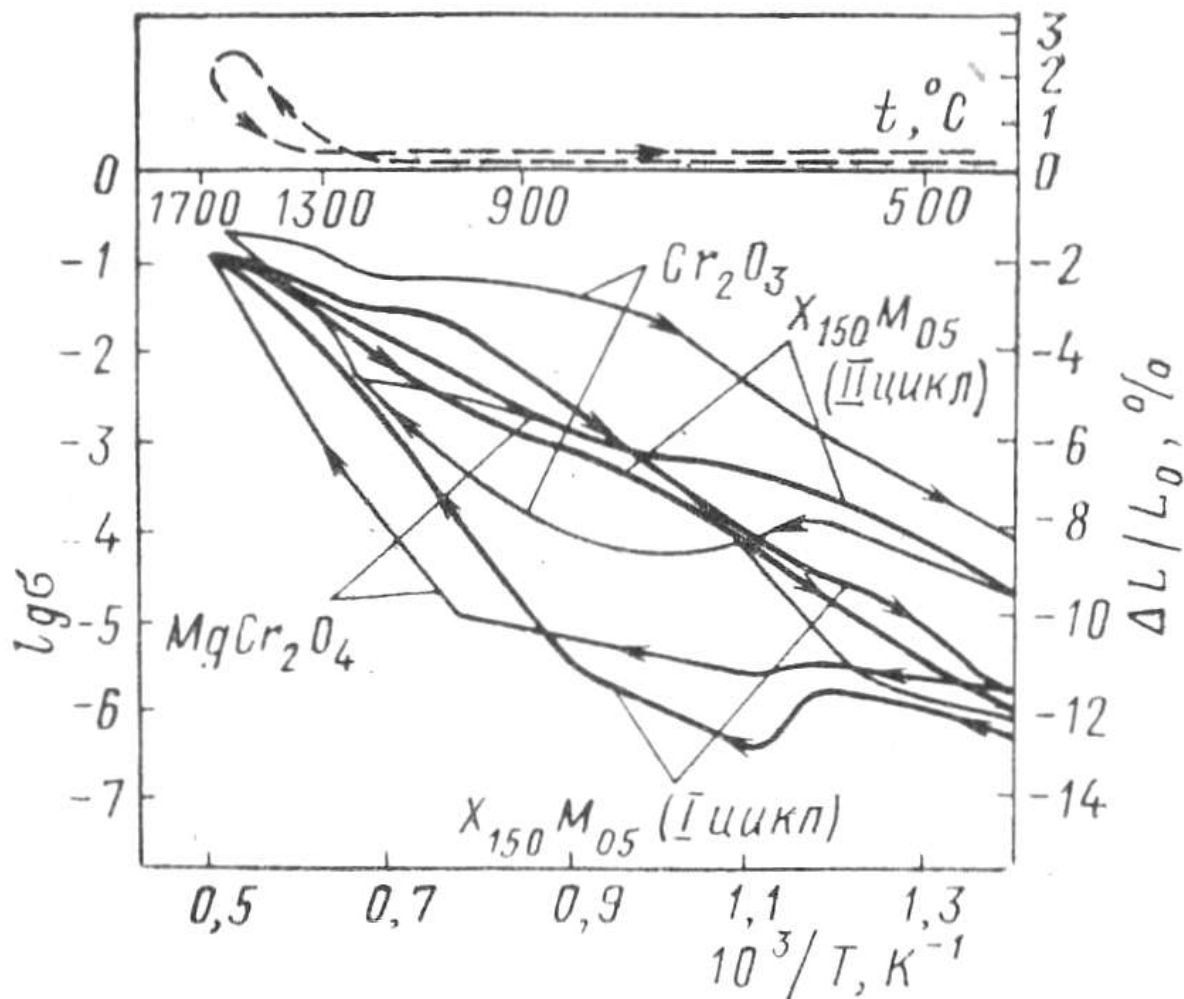


Рис. 2. Изменение электропроводности (сплошная линия) и линейных размеров (пунктирная) массы  $X_{150}M_{05}$  и эталонов при нагреве и охлаждении

Следовательно, измерение электропроводности позволило выявить особенности взаимодействия компонентов в массе  $X_{150}M_{05}$ . Начало образования шпинели зафиксировано в интервале 900–1000°C. Ранняя стадия синтеза обусловлена взаимодействием граничных областей реагентов, причем расширение не фиксируется дилатометрически. Однако появившаяся фаза, располагаясь в перемычках между зернами оксида хрома, образует в совокупности с ними сплошной каркас. По

мере диффузии ионов магния в зерна  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  каркас превращается в шпинельный.

Электропроводность прессовки массы  $\text{M}_{150}\text{X}_{05}$  при нагреве в низкотемпературной области примерно до  $750^\circ\text{C}$  (рис. 3) характеризуется зависимостью, наблюдаемой для оксида хрома. При дальнейшем нагревании в интервале  $760\text{--}880^\circ\text{C}$  наблюдается пологий спад, обусловленный, вероятно, началом синтеза магнезиохромита. Кривая электропроводности плавно отходит от эталонной оксида хрома и приближается к кривой для хромита магния. Можно полагать, что уже при  $900^\circ\text{C}$  происходит образование сплошного каркаса шпинели. Дальнейший синтез приводит лишь к увеличению количества образующейся фазы. При охлаждении и во втором цикле термообработки электропроводность характеризуется эталонной кривой шпинели



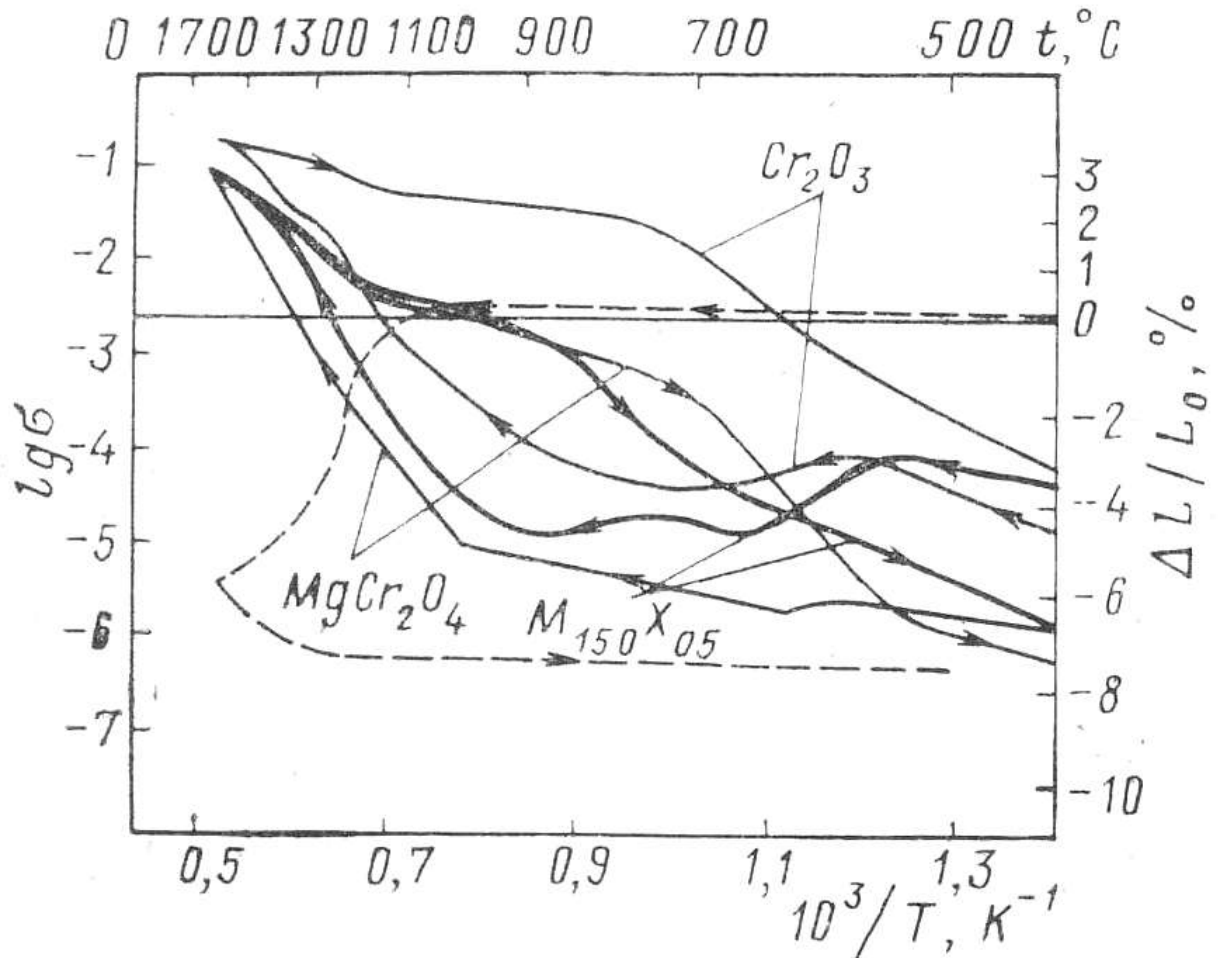


Рис. 3. Изменение электропроводности (сплошная линия) и линейных размеров (пунктирная) массы  $M_{150}X_{05}$  и эталонов при нагреве и охлаждении

При синтезе массы  $M_{150}X_{05}$  начало образования шпинели относится к температурному интервалу 800–900°C. Диффузионный поток магния наиболее ослаблен (в сравнении с другими модельными массами); синтез менее интенсивен. Это подтверждается несколько меньшими значениями электропроводности и интенсивности ее спада. По мере гомогенизации системы в интервале 900–1000°C образуется сплошной каркас шпинели, в дальнейшем определяющий электропроводность прессовки. Возможно, непрореагировавшие области более проводящего

оксида хрома в этих условиях становятся разделенными и не могут участвовать в процессе.

Испытания выявляют следующую картину образования шпинели. Синтез начинается диффузией ионов магния в оксид хрома, что приводит к образованию его твердых растворов. На ранних стадиях синтеза, как правило, возникают различные по химическому составу неупорядоченные твердые растворы, характеризующиеся меньшей, чем оксид хрома, электропроводностью. Дальнейшая гомогенизация системы приводит к образованию более упорядоченных твердых растворов оксида хрома, а затем шпинели. На завершающих стадиях синтеза при образовании значительного количества новой фазы электропроводность массы определяется движением носителей тока в гранецентрированной кубической решетке шпинели.

Таким образом, измерения электропроводности и усадки при образовании шпинели дали возможность уточнить температуру начала взаимодействия компонентов и механизм синтеза шпинели. Полученные данные позволили разработать технологию плотноспеченной шпинели.

### **Литература**

1. Апоян С. С., Бакунов В. С., Попильский Р. Я. - Стекло и керамика, 1977, № 5, с. 23.
2. Демиденко Л. М., Воробьев В. К., Бакунов В. С., Полубояринов Д. Н. - Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева «Силикаты», 1969, вып. 63, с. 114.

В. С. БАКУНОВ, А. В. БЕЛЯКОВ, Н. Т. ДЖИГАЙЛО, Р. Я.

ПОПИЛЬСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева,  
Институт высоких температур АН СССР)

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОВМЕЩЕНИИ СИНТЕЗА И СПЕКАНИЯ**

Сделана попытка представить формирование поровой структуры образца при совмещении синтеза и спекания цирконатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и качественно оценить влияние на него точечных дефектов в кристаллах. Цирконаты ЩЗМ в процессе синтеза, видимо, образуют сплошные или почти оплошные соединительные участки, т. е. “скелет”, между частицами  $ZrO_2$ . С использованием реакций дефектообразования предложено объяснение более интенсивного расширения при синтезе  $SrZrO_3$  по сравнению с  $CaZrO_3$ , а также того факта, что избыточное по сравнению со стехиометрическим количество оксида ЩЗМ повышает степень спекания при совмещении синтеза и спекания для  $CaZrO_3$  и понижает ее для  $SrZrO_3$ .

В настоящее время для получения плотной керамики из сложных соединений обычно используют двухстадийную технологию: сначала синтезируют соединение, на второй стадии из него готовят пресс-порошок, формуют изделие и опекают его. Совмещение синтеза и спекания в одну стадию сопряжено с целым рядом проблем, однако, позволяет экономить энергию и является перспективным, особенно когда требуется получить плотный крупнозернистый наполнитель или изделие простой формы.

Одной из важных проблем при совмещении синтеза и спекания цирконатов щелочноземельных металлов является устранение отрицательных, последствий расширения образцов при синтезе.

Если нагревают смесь частиц материалов А и В, способных образовывать соединение АВ и коэффициент диффузии  $D_A > D_B$ , то фронт реакции движется в сторону В (эффект Киркендалла) [1], а в частицах А образуются поры за счет коалесценции вакансий (эффект Френкеля) [2]. Чем больше различие в коэффициентах диффузии, тем большую пористость может приобретать обжигаемый материал. В зависимости от формы и размера пор они либо сохраняются в обожженном материале, либо могут быть удалены. В первом случае наблюдается увеличение объема образца в области температур синтеза при совмещении синтеза и спекания. Уменьшение этого объемного эффекта, например, путем уменьшения скорости подъема температуры в области протекания этого процесса или даже путем искусственного создания в спекаемой системе тонких щелевых пор в области контактов частиц, может оказать положительное влияние на увеличение плотности спеченных образцов. Так в области температур образования цирконатов для получения плотных образцов при совмещении синтеза и спекания также рекомендуют пониженную скорость нагревания [3]. Использование в качестве временной технологической связки парафина приводило к образованию щелевых пор и к увеличению плотности цирконата стронция при совмещении синтеза и спекания [3].

Известно, что синтез образцов  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  сопровождается увеличением объема. При синтезе из карбонатов щелочноземельных металлов и диоксида циркония увеличение объема составило 9 % для  $\text{CaZrO}_3$  и 20 % для  $\text{SrZrO}_3$  [4]. В таблице представлены мольные объемы исходных веществ (оксидов или карбонатов щелочноземельных металлов и диоксида циркония) и образующихся в результате синтеза

цирконатов кальция и стронция. Если на основании таблицы подсчитать мольный объем исходных веществ и сравнить его с молюмом объемами образующихся цирконатов, то получим:

$$V_{\text{ZrO}_2} + V_{\text{CaCO}_3} = 0,584 \quad V_{\text{CaZrO}_3} = 0,385$$

$$V_{\text{ZrO}_2} + V_{\text{CaO}} = 0,381$$

$$V_{\text{ZrO}_2} + V_{\text{SrCO}_3} = 0,616 \quad V_{\text{SrZrO}_3} = 0,415$$

$$V_{\text{ZrO}_2} + V_{\text{SrO}} = 0,441$$

Как видно из расчета, при синтезе из оксидов объем цирконата кальция несколько больше, а цирконата стронция – несколько меньше суммарного объема исходных веществ. Если не учитывать эффекта, связанного с влиянием диффузионных процессов на структуру, то при синтезе из оксидов расширение для  $\text{CaZrO}_3$  должно быть незначительным, а для  $\text{SrZrO}_3$  его вообще не должно быть, что противоречит экспериментальным данным.

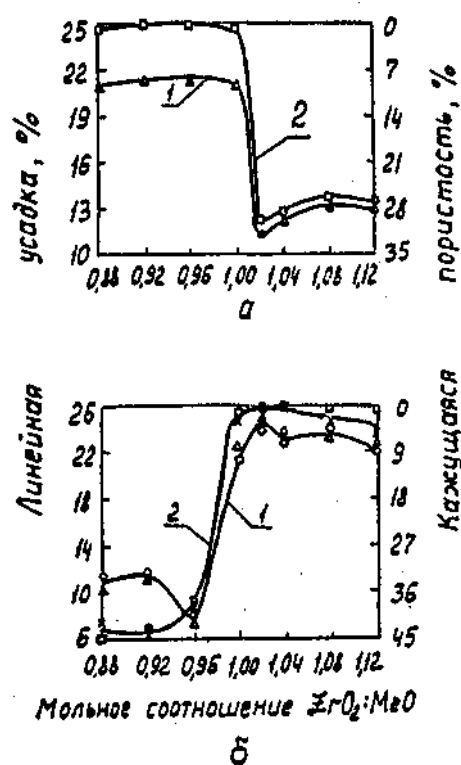
Т а б л и ц а

Характеристика исходных веществ и продуктов реакции  
при синтезе цирконатов кальция и стронция

Вещество	Молекулярная масса, кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Мольный объем, м <sup>3</sup>
ZrO <sub>2</sub>	123	5,70	0,215
CaCO <sub>3</sub>	100	3,72	0,368
SrCO <sub>3</sub>	148	3,70	0,400
CaZrO <sub>3</sub>	179	4,66	0,385
SrZrO <sub>3</sub>	227	5,48	0,414
CaO	56	3,40	0,165
SrO	104	4,60	0,225

При синтезе из карбонатов имеется значительный свободный объем. В этом случае частицы ZrO<sub>2</sub> в исходной смеси в основном не соприкасаются друг с другом, поскольку занимаемый ими объем составляет для смеси CaCO<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> 37 %, а для смеси SrCO<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – 35 %. Таким образом, если бы цирконаты образовывались на поверхности

частиц  $ZrO_2$  и равномерно их покрывали, то при синтезе из карбонатов расширения тем более не должно было быть, что также противоречит экспериментальным данным. Это противоречие можно объяснить из предположения, что цирконаты в процессе синтеза образуют сплошные или почти сплошные соединительные участки, т. е. “скелет” между частицами  $ZrO_2$ . Тогда свободный объем не играет определяющей роли, а увеличение объема будет связано с переносом массы от частиц к “скелету”, то есть с интенсивностью диффузионных процессов. Попробуем качественно рассмотреть эти процессы с использованием реакций дефектообразования.

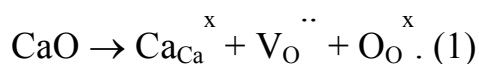


Показатели спекания цирконатов кальция и стронция при отклонении от стехиометрии: а –  $CaZrO_3$ ; б –  $SrZrO_3$  (1 – линейная усадка; 2 – кажущаяся пористость)

Избыточное по сравнению со стехиометрическим количество оксида щелочноземельного металла повышает степень спекания при

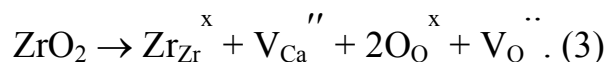
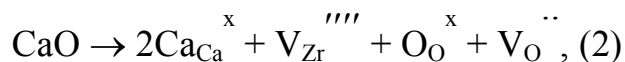
совмещении синтеза и спекания для цирконата кальция и понижает ее – для цирконата стронция (рисунок)\*. Причем при спекании предварительно синтезированных порошков отклонение от стехиометрии практически не влияет на плотность полученных образцов.

Рассмотрим возможные реакции дефектообразования для цирконатов из предположения, что процессы твердофазного синтеза и спекания контролируются диффузией катионов, то есть зависят от концентрации вакансий в катионных подрешетках [6]. Можно полагать, что при реакции CaO и ZrO<sub>2</sub> сначала образуется твердый раствор CaO в ZrO<sub>2</sub>, а затем – CaZrO<sub>3</sub>.



Реакция (1) приводит к образованию вакансий по кислороду (V<sub>O</sub><sup>··</sup>), что, видимо, препятствует диффузии катионов кальция (вакансии по кислороду могут взаимодействовать с вакансиями по катиону и снижать концентрацию последних) и сдерживает процесс синтеза, процесс расширения и связанный с ним рост пор.

При совмещении синтеза и спекания в отдельных областях обжигаемого изделия (между частицами) могут идти реакции:



Реакция (2) приводит к образованию вакансий по цирконию, что обеспечивает возможности для диффузии катионов циркония, т. е. перенос массы от частиц к скелету. Заданные отклонения от стехиометрии (обуславливающие те же реакции (2, 3)) будут

---

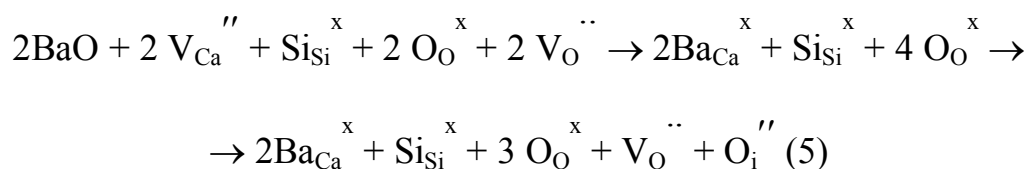
\* Экспериментальные данные Ж. Н. Демидовой.

проявляться при далеко прошедшем процессе синтеза и после его окончания. Обе реакции, в принципе, должны способствовать спеканию, так как образуются вакансии в катионных подрешетках. Соответственно при спекании, после предварительного синтеза, отклонения от стехиометрии и в ту, и в другую сторону приводили к получению плотной керамики. Однако образование вакансий по цирконию (реакция (2)) должно больше облегчать спекание, чем образование вакансий по кальцию (реакция (3)) поскольку диффузия катиона циркония происходит значительно медленнее, чем катиона кальция.

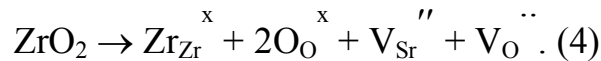
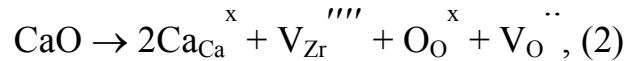
В керамических материалах существует некоторая предельная пористость опекаемой системы, выше которой спечь изделие до плотного состояния не удастся. Видимо пористость изделия после процесса синтеза у  $\text{CaZrO}_3$  находится где-то области этой границы. Избыток  $\text{CaO}$  значительно облегчает спекание и позволяет получить плотное изделие, а избыток  $\text{ZrO}_2$  облегчает спекание значительно меньше, система не способна удалить поры, и плотную керамику получить не удалось.

Для  $\text{SrZrO}_3$  процесс идет по-другому. Уже на начальной стадии синтеза образуется как твердый раствор  $\text{SrO}$  в  $\text{ZrO}_2$ , так и  $\text{SrZrO}_3$  [8]. Кроме того, в системе  $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$  возможны соединения с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$ , например,  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ , в то время как в системе  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$  аналогичные соединения отсутствуют.

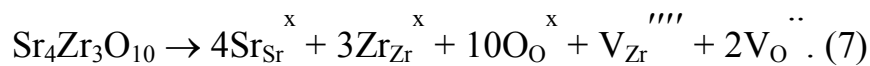
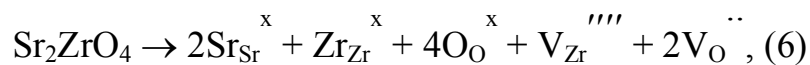
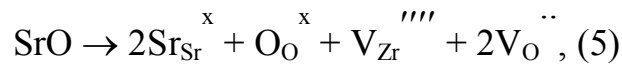
Образование твердого раствора  $\text{ZrO}_2$  в  $\text{SrZrO}_3$  приводит к возникновению в последнем вакансий по стронцию. Это способствует ускорению диффузии катионов стронция через слой  $\text{SrZrO}_3$  и ускоряет процесс синтеза по сравнению с системой  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ .







В процессе синтеза часть новообразований будет состоять из SrZrO<sub>3</sub>, обогащенного SrO или соединениями с SrO/ZrO<sub>2</sub> > 1. Тогда в SrZrO<sub>3</sub> возможны следующие реакции дефектообразования:

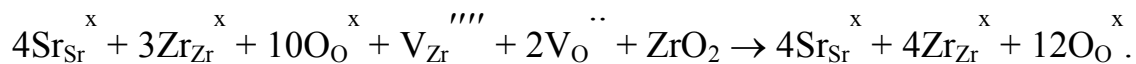
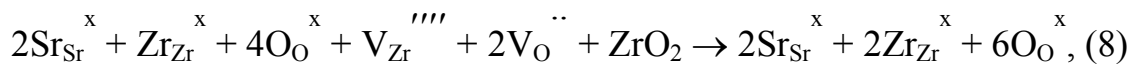


В результате этих реакций образуются вакансии то циркония, что с учетом реакции (4) приводит к значительно более интенсивному переносу массы от частиц к “скелету”, по сравнению с системой CaO – ZrO<sub>2</sub>. Следствием является значительное расширение образца и рост пор.

Отклонение от стехиометрии должно проявляться на заключительной стадии синтеза, когда образец состоит уже в основном из SrZrO<sub>3</sub>. Увеличение содержания SrO должно в соответствии с реакцией (5) ускорить процесс спекания. Однако в условиях сформировавшейся скелетной структуры это, видимо, приводит к отрицательным результатам. Происходит преимущественное спекание более плотных областей, в то время как между ними образуются крупные поры, приобретающие огранку, близкую к равновесной (типа субнормального спекания). Именно эти поры не удается удалить на заключительных стадиях спекания, и образцы имеют значительную пористость.

В данном случае, видимо, скорость диффузии катионов циркония, контролирующая процесс спекания, слишком велика. Добавление SrO

сверх стехиометрии аналогично реакции (2) еще более ускоряет диффузию катионов циркония, а ее надо замедлить. Добавление  $ZrO_2$  сверх стехиометрии уменьшает количество вакансии по цирконию:



(9)

Уменьшение скорости диффузии катионов циркония приводит к некоторому замедлению скорости спекания, на начальной стадии и выравнивает условия для спекания более плотных и менее плотных областей образца. Образцы спекаются до высокой плотности.

Из  $BaZrO_3$  плотную керамику при совмещении синтеза и спекания получить не удалось. Происходило сильное расширение образцов, приводящее к значительным напряжениям и даже трещинам. Процесс синтеза идет, видимо, через жидкую фазу из-за образования перекиси бария [10]. Присутствие некоторого количества жидкой фазы при синтезе приводит к сильной неравноплотности изделия. Последующее спекание образца приводило к быстрому спеканию более плотных областей, к неравномерным усадкам различных областей, и он покрывался трещинами. Отклонения от стехиометрии оказывали влияние на спекание, но не позволили получить плотных образцов.

Данные соображения являются попыткой представить формирование поровой структуры образца в процессе синтеза и спекания и качественно оценить возможное влияние на него точечных дефектов на основании реакции дефектообразования. Представления о процессах получения керамики при совмещении синтеза и спекания позволяют наметить некоторые пути их дальнейшего совершенствования. Необходимо не допустить создания

неравноплотной (“скелетной”) структуры после синтеза и быстрого спекания более плотных областей на начальной стадии спекания. Сделать это можно несколькими методами: использовать добавки, отклонения от стехиометрии или изменение газовой среды в процессе спекания, чтобы влиять на концентрацию вакансий, контролирующей скорость процесса; контролировать скорость усадки для формирования более равноплотной структуры образца после синтеза и на начальной стадии спекания; вводить выгорающие добавки в сырец, чтобы попытаться в нужном направлении регулировать структуру образца после синтеза (путем введения, например, жидких выгорающих добавок для образования тонких щелевых пор).

### **Выводы**

Сделана попытка представить формирование поровой структуры образца при совмещении синтеза и спекания цирконатов щелочноземельных металлов и качественно оценить влияние на него точечных дефектов в кристаллах. С использованием реакций дефектообразования предложено объяснение различия в поведении при обжиге с совмещением синтеза и спекания для  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  и влияния отклонений от стехиометрии на спекание указанных цирконатов.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. D. Trans. AIME, 1947, 171, p. 130 – 136.
2. Пинес Б. Я., Сиренко А. Ф. Ж. теор. физики, 1958, №8, с. 1748 – 1752.
3. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. – М.: Металлургия, 1977. – 304с.
4. Репенко К. Н., Гетман И. А., Гулько Н. В. Тр. ВНИИО. – М.:

Металлургиздат, 1962, вып. 6 (53), с. 134 – 144.

5. Справочник химика. 3-е изд., исправл. – Л.: Химия, 1971, т. 2, 1167 с.

6. Беляков А. В., Лукин Е. С., Власов А. С., Тарасовский В. Н. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1981, вып. 118, с. 78 – 88.

7. Bruch C. A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1962, 41, № 12, p. 799 – 806.

8. Бойс Г. В., Гиндин Е. И., Михайлова Н. А., Продавцова Э. И., Прохвятилов В. Г. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1976, 12, № 3, с. 456 – 460.

9. Okubo Tsutomu, Yonemochi Osamu, Nakamura Kazuo, Noguchi Tetsuo. Нагоя когё гидэюцу сикэнсё хококу. Repts Govt Ind. Res. Inst. Nagoya, 1975. 24, № 10; 264 – 270.

10. Шамб. У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958 – 578с.

УДК 666.762.452.017:536.495

## **Использование эффекта Френкеля для получения термостойкого огнеупора на основе хромита магния**

*В. Х. КУЛИЕВ* (НПО ЦНИИТмаш), *Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ*

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева),

*В. С. БАКУНОВ* (Институт высоких температур АН СССР)

Одним из известных эффективных приемов повышения термостойкости огнеупоров является формирование в них структурно обособленных участков, разделенных микротрещинами [1]. Существует много способов, обеспечивающих в материале образование микротрещин: подбор зернового состава шихты [2]; использование компонентов, обладающих разнородностью ряда свойств (КТР, модуль упругости и др.) [3]; покрытие крупных зерен шихты гидрофобными органическими жидкостями [4]; использование принципа ложного зернового состава и т. д. Однако в литературе отсутствуют сведения об использовании для этих целей способа, основанного на эффекте Френкеля. По данным [5, с. 115], в широком понимании эффект Френкеля представляет собой коагуляцию вакансий с образованием диффузионной пористости при различных источниках избыточных вакансий. Следовательно, это понятие приложимо не только к диффузионной пористости, образующейся при припекании взаимно растворимых твердых тел, но и к диффузионной пористости, образующейся при химической реакции с резко различными коэффициентами диффузии исходных компонентов во вновь образовавшемся соединении.

Между тем при синтезе огнеупоров из двойных оксидов в принципе применим указанный метод, позволяющий локализовать участки

образования пор, которые при последующем спекании могут переходить в микротрещины.

Задача повышения термостойкости огнеупора на основе чистого хромита магния была обусловлена практическим назначением этого материала для некоторых энергетических объектов (Апоян С. С. Исследование в области синтеза и получения в спеченном состоянии керамики состава  $MgCr_2O_4$ : Автореф. канд. дис, М., 1978.), так как спеченный хромит магния, удовлетворяющий ряду требований к шлакоустойчивости, электросопротивлению при высоких температурах, эрозионной стойкости и к другим свойствам, оказался малотермостойким в эксплуатации.

Авторы настоящей статьи для получения термостойкого огнеупора в системе  $MgO-Cr_2O_3$  однократным обжигом, а также для регулирования структуры использовали процессы преимущественно односторонней диффузии, характерные для твердофазового синтеза хромита магния [6, 7].

Повышение термостойкости достигается формированием микротрещиноватой и фрагментарной структуры огнеупора на основе хромита магния, изготовляемого из шихты, состоящей из крупных зерен оксида хрома и смешанной дисперсной фракции (периклаза и оксида хрома).

В табл. 1 приведены три состава масс из шихт, характеризующихся одинаковым общим соотношением  $MgO/Cr_2O_3$  при различии этого соотношения в их дисперсной части. Для соблюдения постоянства общего химического состава шихты содержание крупной фракции спеченного оксида хрома должно увеличиваться при повышении соотношения  $MgO/Cr_2O_3$  в тонкой фракции. Для характеристики образцов, обожженных при  $1720^\circ C$ , приведены данные рентгеноспектрального анализа (рис. 1). Рассмотрение микроструктур и

особенностей их формирования дается с учетом также данных петрографического исследования.

Таблица 1

**Характеристика масс**

Масса	Мольное отношение MgO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Массовая доля в шихте фракции*, %		
	общее в шихте	в дисперсной составляющей шихты	крупной	дисперсной	
				оксида хрома	пери- клаза
<i>A</i>	0,6	1,0	34,5	51,8	13,7
<i>B</i>	0,6	1,5	51,8	34,5	13,7
<i>B</i>	0,6	2,0	60,8	25,5	13,7

\* Размер крупной фракции 0,25-0,4 мм, дисперсной – до 3-5 мкм.

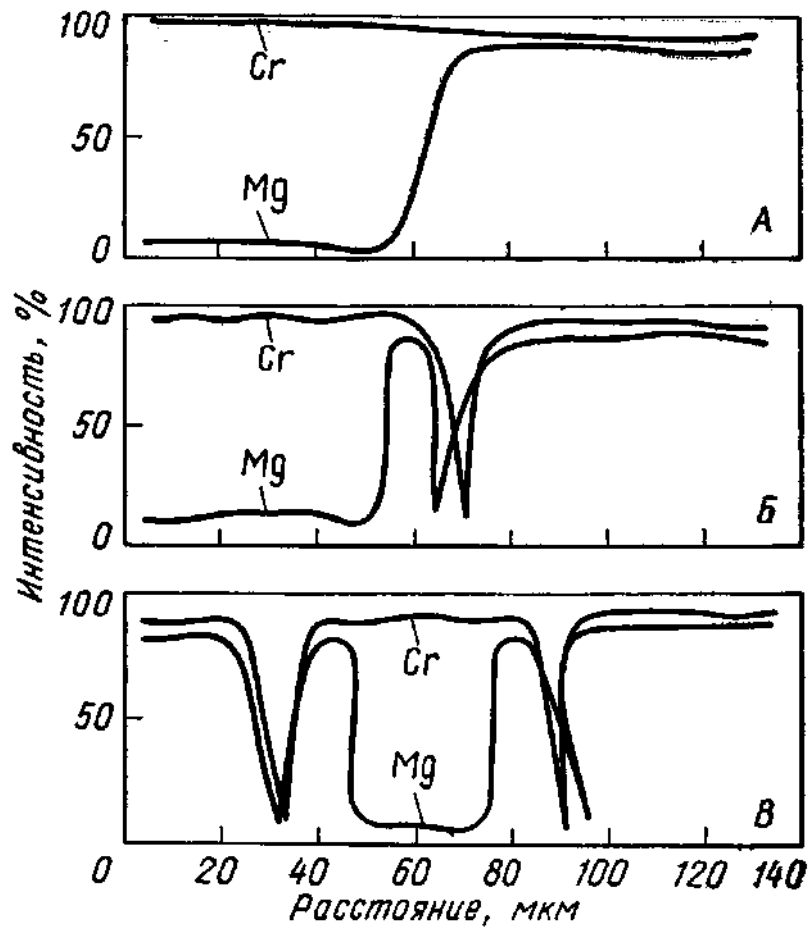
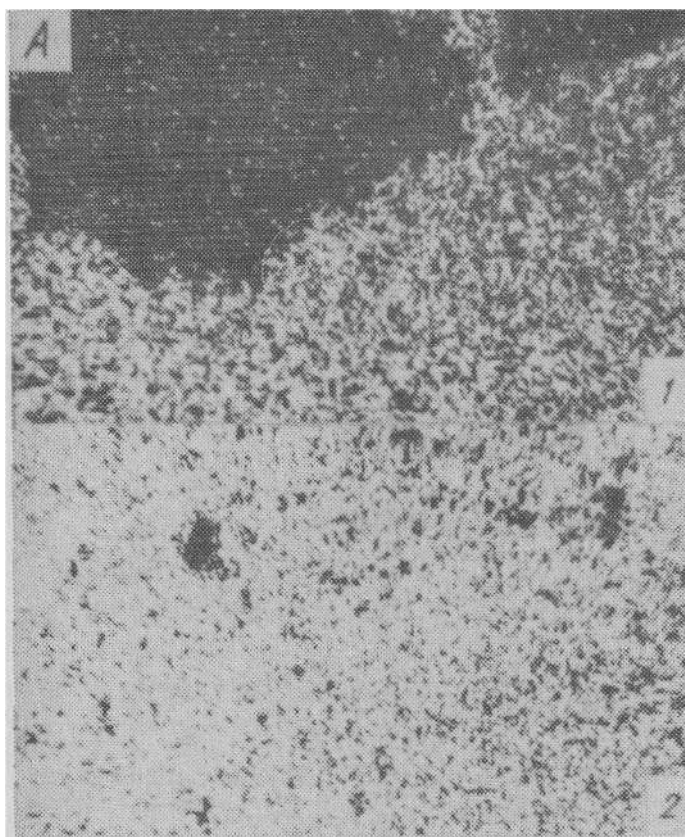


Рис. 1 . Кривые распределения магния и хрома в массах *A*, *B*, *B*

В процессе обжига образцов из массы *A* в тонкой фракции в основном завершается синтез хромита магния (ввиду стехиометрического соотношения компонентов). Образовавшийся в тонкой фракции хромит магния при последующем спекании претерпевает объемную усадку. Небольшое содержание крупной фракции и отсутствие существенного взаимодействия образовавшегося в тонкой фракции хромита магния (матрицы) с зерном оксида хрома сравнительно мало препятствуют усадке. В этом случае структура образца характеризуется довольно плотной матрицей, внутри которой находятся зерна оксида хрома (рис. 2, *A*). Термостойкость, определенная по числу теплосмен 1300°C – воздух, равна 1.





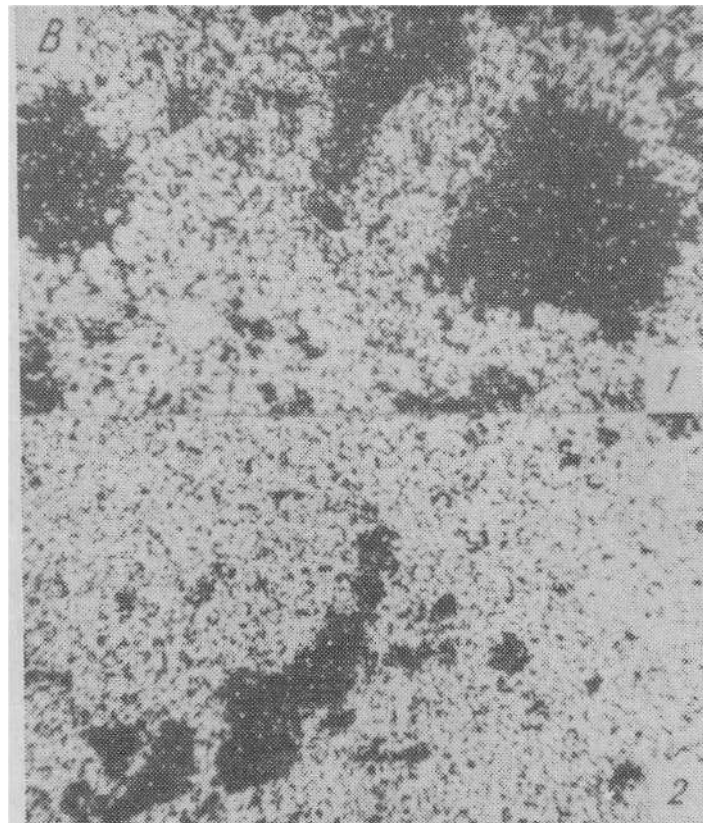
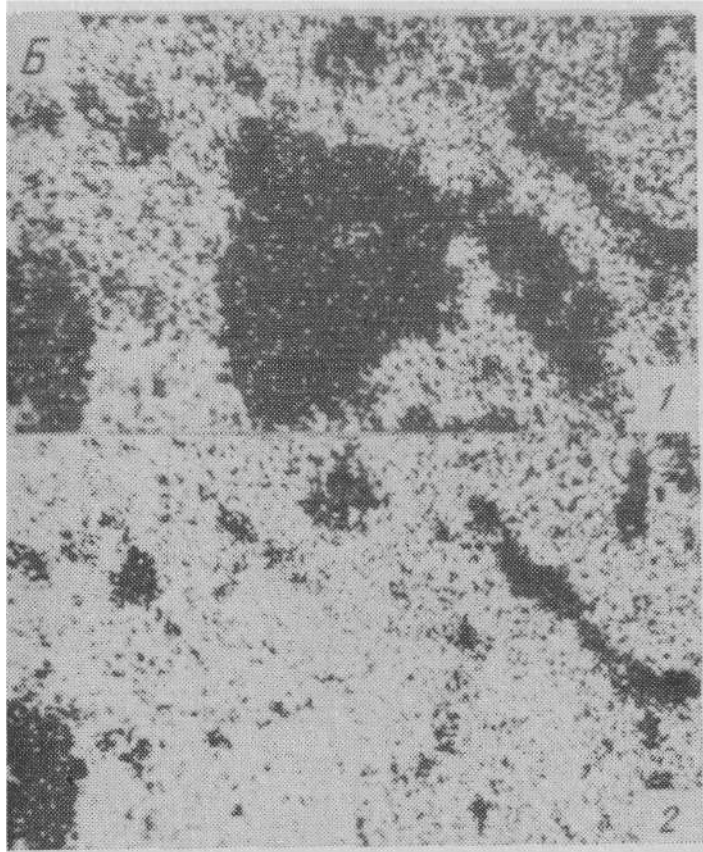


Рис. 2. Распределение магния (1) и хрома (2) в массах А, Б, В. X600

Увеличение молярного соотношения  $MgO/Cr_2O_3$  в тонкой фракции до 1,5 (масса *B*) изменяет механизм формирования структуры образца. Ввиду существенного избытка оксида магния в тонкой фракции (по отношению к стехиометрическому соотношению компонентов для хромита магния) и преимущественно односторонней диффузии ионов магния последние диффундируют через слой образовавшегося хромита магния в сторону крупных зерен оксида хрома. При этом происходит вторичный синтез хромита магния по поверхности зерен оксида хрома на некоторую глубину. На месте частиц оксида магния, находящихся в спекшейся зоне хромита магния, образуются диффузионные поры, которые в процессе спекания и усадки образца объединяются в микротрещины. Формируется микротрещиноватая структура (рис. 2, *B*). Термостойкость образца повышается до 9 теплосмен ( $1300^{\circ}C$ – воздух).

При дальнейшем повышении содержания оксида магния в тонкой фракции (масса *B*) увеличивается диффузионный поток ионов магния из спекшейся зоны (матрицы) в сторону крупных зерен оксида хрома. Ширина зоны взаимодействия матрицы с зерном оксида хрома заметно расширяется. Возникающие на месте частиц оксида магния диффузионные поры могут замыкаться по кольцу, разбивая структуру образца на фрагменты (рис. 2, *B*). Этому способствует образующаяся жесткая связь зерна оксида хрома с матрицей хромита магния. Термостойкость образца заметно увеличивается и составляет более 25 теплосмен ( $1300^{\circ}C$  – воздух). Необходимо отметить, что в этом случае, а также в образцах из массы *B* микротрещины расположены не на границе оставшейся части зерна оксида хрома, а в пределах слоя формирующегося хромита магния. Кроме того, на повышение термической стойкости материала положительно влияют рациональное соотношение коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и модуля

упругости  $E$  слагающих фрагмент фаз (оксида хрома и хромита магния). Для повышения термической стойкости гетерогенных материалов, если один компонент равномерно окружен вторым, указанные величины для фаз должны находиться в следующей зависимости:  $a_1 < a_2$  при  $E_1 > E_2$ ;  $a_1 > a_2$  при  $E_1 < E_2$  [3]. В данном случае это условие соблюдено;  $a$  оксида хрома больше  $a$  хромита магния, а  $E$  оксида хрома меньше  $E$  хромита магния.

На рис. 3 приведены результаты измерения непрерывной усадки, подтверждающие данные рентгеноспектрального анализа. На кривой видны два участка роста, соответствующие взаимодействию вначале в тонкозернистой составляющей шихты, а затем – с вовлечением крупной фракции  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в которую диффундирует избыточный  $\text{MgO}$ .

Участки роста соответствуют температурам образования диффузионной пористости и непосредственно подтверждают наличие этого процесса. На последующих участках преобладает спекание, сопровождающееся усадкой. Образовавшаяся при росте дополнительная (диффузионная) пористость обуславливает увеличение последующей усадки. В материале, содержащем инертные (относительно крупные) зерна, это способствует образованию трещин, в том числе кольцевых; поверхность этих трещин является одним из стоков вакансий в системе.

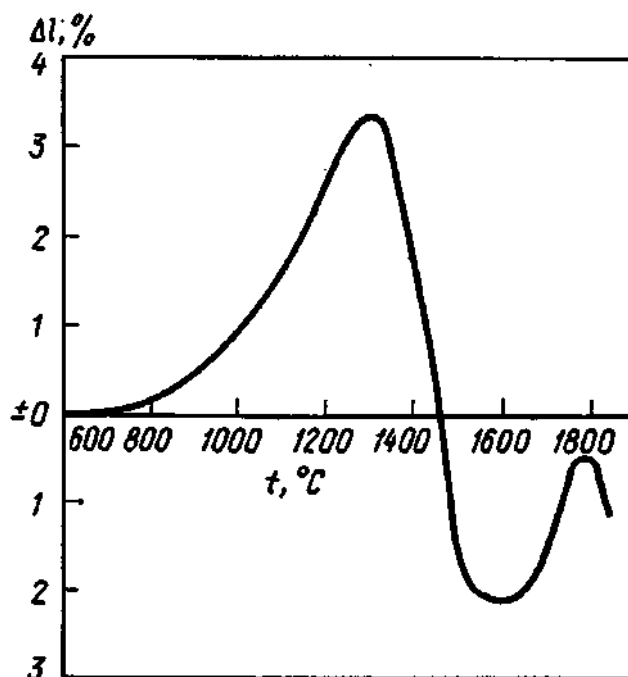


Рис. 3. Кривая непрерывного изменения линейных размеров Д/ образца из опытной массы В

В табл. 2 приведены некоторые свойства образцов из опытных масс.

Таблица 2

### Некоторые свойства образцов

Показатели	Значения показателей образцов из масс		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,69	3,70	3,90
Открытая пористость, %	19	18	14
Предел прочности при изгибе, МПа	49	47	42
Термостойкость (1300° С – воздух), теплосмены	1	9	>25

В пределах исследуемых масс наиболее высокой плотностью и низкой пористостью при достаточной для конструкционной керамики прочности; обладают образцы из массы *B*. Сочетание высокой термостойкости с достаточными плотностью и прочностью в огнеупоре объясняется в значительной степени также благоприятным соотношением крупной и дисперсной составляющих шихты (см. табл. 1), Это соотношение близко к оптимальному составу двухфракционных систем с большим разрывом в размерах зерна, дающих наиболее плотную упаковку сырца [8].

Однако при дополнительных опытах с использованием массы того же зернового и химического составов, изготовленной из заранее синтезированного спека хромита магния (т. е. при одинаковом фазовом составе тонкой и крупной фракций), не удалось достигнуть заметного повышения термостойкости. Причина заключается, очевидно, в том, что формирование обычной зернистой структуры огнеупора происходило без образования локализованной диффузионной пористости.

Полученный огнеупор на основе хромита магния (масса *B*) согласно стандарту на классификацию огнеупорных изделий (ОСТ 1446– 79) относится к плотным материалам высокой огнеупорности и может применяться в высокотемпературных установках, где требуются высокие термостойкость и химическая стойкость к кислым и основным расплавам.

### **Выводы**

Получен огнеупор на основе хромита магния, характеризующийся высокой термостойкостью при сохранении достаточных плотности и прочности.

Показано, что значительное повышение термической стойкости достигается формированием микротрещиноватой структуры и ее

переходом во фрагментарную в результате протекания гетерогенной твердофазовой реакции с преимущественно односторонней диффузией ионов магния.

Можно предположить, что данный подход окажется полезным для получения термостойких материалов на основе других двух-компонентных систем.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Стрелов К. К., Гогоци Г. А. – Огнеупоры, 1974, № 9, с. 39– 47.
2. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Полубояринова Д. Н. и Попильского Р. Я. М.: Metallurgy, 1977. 304 с.
3. Немец И. И. – Проблемы прочности, 1971, № 12, с. 41– 43.
4. Кайнарский И. С, Дегтярева Э. В.– Сб. науч. тр. / УкрНИИО. Харьков: Metallurgizdat, 1960, вып. 4, с. 5– 17
5. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
6. Апоян С. С., Бакунов В. С., Попильский Р. Я. – Стекло и керамика, 1977, № 5, с. 23– 25.
7. Кулиев В. Х., Бакунов В. С., Попильский Р. Я. – Депонированные рукописи / ВИНТИ, 1981, № 5, б/о 424.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. Будникова П. П. и Полубояринова Д. Н. М.: Стройиздат, 1972. 551 с.

## **ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ В СРЕДЕ ВОДОРОДА**

*В. А. БЕЗЛЕПКИН, Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, Н. Т. АНДРИАНОВ, С. Я. ГОРДЕЕВ, Е. С. ЛУКИН*

В практике получения высокоплотной корундовой керамики, особенно прозрачной в инфракрасной области спектра, широкое распространение получил обжиг в среде водорода. При этом имеются рекомендации производить обжиг в среде сухого водорода [1, 2].

Согласно данным [3], повышение парциального давления кислорода за счет увлажнения водорода при обжиге корундовой керамики приводит к снижению эффективности процесса спекания вследствие уменьшения вакансий по кислороду. В соответствии с результатами работы [4] увлажнение водорода способствует замедлению рекристаллизации корунда. Эти отдельно полученные данные о влиянии парциального давления кислорода на спекание и рекристаллизацию не позволяют комплексно оценить значение этого фактора для формирования структуры корундовой керамики, в первую очередь для получения высокоплотного и однородного мелкокристаллического материала.

Целью настоящей работы являлось комплексное изучение влияния степени увлажнения водорода на спекание и рекристаллизацию корунда.

Образцы в виде пластин размерами 65x45x2 мм прессовали из глинозема ГЛМК с удельной поверхностью 0,75 м<sup>2</sup>/г под давлением 200 МПа. В качестве связки использовали водный раствор оксихлорида алюминия, который способствует повышению эффективности спекания корундовой керамики [5]. Высушенные образцы предварительно обжигали на воздухе при 1200°С, а затем спекали в печи марки СНВЛ,

модернизированной для работы в среде водорода. При этом использовали сухой (точка росы – 21 °С) или увлажненный (точка росы + 26°С) водород.

Измерение плотности образцов, имевших различную плотность заготовок и спеченных в среде сухого или влажного водорода, показало (рис. 1), что конечная плотность образцов, спеченных в среде влажного водорода, выше, чем у образцов, спеченных в среде сухого водорода. При этом более высокой плотности заготовок соответствует и наиболее высокая конечная плотность спеченных образцов независимо от степени увлажнения водорода. Однако полученные результаты противоречат данным [3] о более высокой эффективности спекания в среде сухого водорода.

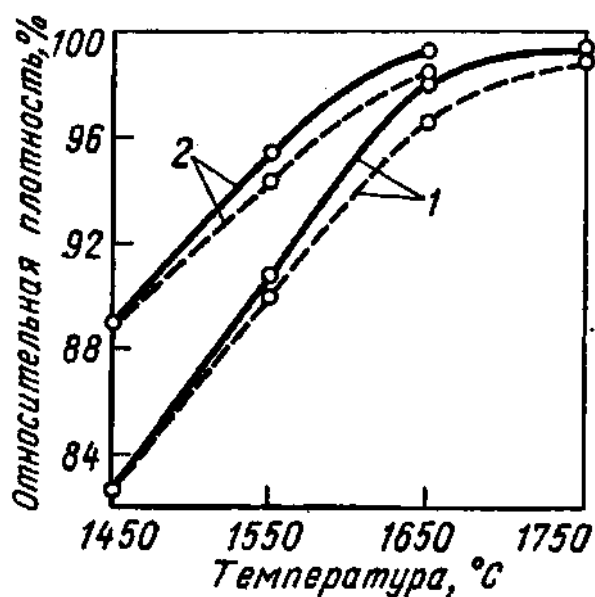


Рис. 1. Уплотнение заготовок плотностью 60 (1) и 64% (2) при спекании в среде влажного (—) или сухого (----) водорода

Это кажущееся противоречие становится понятным при рассмотрении зависимости среднего размера кристаллов от плотности образцов (рис. 2).



Измерение размера кристаллов проводили по сечению *I* (аншлиф на глубине 200 мкм) и сечению *II* (аншлиф на глубине 600 мкм). Такое изучение кристаллической структуры на различных глубинах представляет интерес в двух отношениях. Оно позволяет рассматривать общие закономерности спекания и рекристаллизации по глубине образцов, а также может иметь практическое значение, когда керамика используется после шлифования и полирования.

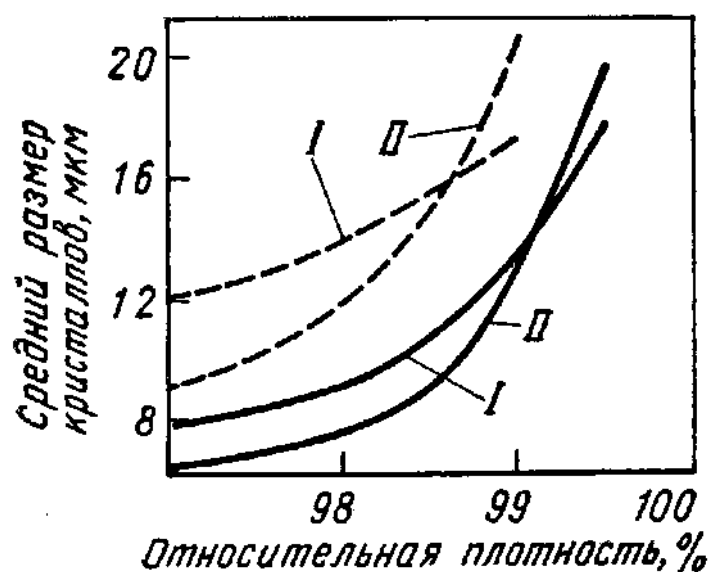


Рис. 2. Рост кристаллов в *I* и *II* сечениях образцов при спекании в среде влажного (—) или сухого (- - - - -) водорода в зависимости от степени уплотнения образцов

Средний размер кристаллов в *I* (поверхностном) сечении образцов, спеченных в среде как сухого, так и влажного водорода, больше, чем во *II* (внутреннем) сечении (см. рис. 2). Как известно, интенсивный рост кристаллов начинается после почти полного завершения процесса уплотнения, поэтому из приведенных данных можно сделать вывод, что спекание в наружных слоях корундовой керамики протекает интенсивнее. В особенности это относится к обжигу в среде сухого

водорода. Таким образом, в действительности спекание в среде сухого водорода происходит с более высокой скоростью, чем в среде влажного водорода. Преимуществом спекания в среде влажного водорода по сравнению со спеканием в среде сухого водорода является получение спеченной керамики с меньшим размером кристаллов и более равномерной структурой по сечению образцов.

На основании вышеизложенного более высокую эффективность уплотнения в среде влажного водорода, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Благодаря повышенной скорости спекания в среде сухого водорода уплотненная поверхностная корочка образуется несколько раньше, чем в среде влажного водорода. Образование плотного поверхностного слоя затрудняет спекание на некоторой глубине и процесс общего уплотнения системы. Подобный эффект замедления общего уплотнения системы при ускоренном спекании поверхностных слоев в вакууме, но за счет быстрого подъема температуры, ранее наблюдали авторы работы [6].

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что при некоторой степени уплотнения образцов, спекаемых как в сухом, так и во влажном водороде, наступает момент, когда начинается ускоренный рост кристаллов во внутренних слоях керамики. Это явление, отчетливо наблюдаемое на заключительной стадии уплотнения образцов, свидетельствует о том, что после достижения высокой относительной плотности во всем образце факторы, вызывающие разницу в степени рекристаллизации по отдельным сечениям, фактически устраняются.

Используя полученные результаты, а также двухступенчатый режим спекания, предложенный для получения высокоплотной мелкокристаллической керамики [7], при спекании в среде влажного водорода были получены образцы с относительной плотностью 99,5% и средним размером кристаллов 14 мкм (по сечению *II*). Образцы,

спеченные до идентичной плотности в вакууме также по двухступенчатому режиму, имели средний размер кристаллов в этом же сечении 17 мкм. Скорости подъема температуры и охлаждения при обжиге в среде водорода были в 2 раза выше, чем при обжиге в вакууме, что способствовало получению мелкокристаллической структуры [8]. Повышение скоростей нагрева и охлаждения при спекании в среде водорода в отличие от спекания в вакууме было возможным благодаря тому, что в этих условиях теплопередача осуществляется не только излучением, но и конвекцией. Скорость нагрева за счет одного излучения лимитируется возникающими более резкими температурными перепадами в образцах по сравнению с перепадами, возникающими при конвекционном обогреве.

С практической позиции важно отметить также следующее. Отсутствие углерода в составе связки на основе оксихлорида алюминия позволяет спекать образцы непосредственно в среде водорода, исключая предварительный обжиг в воздушной среде. Кроме того, цикл обжига в среде водорода примерно на 30% меньше, чем в вакууме.

### **Выводы**

С целью получения высокоплотной мелкокристаллической корундовой керамики с однородной микроструктурой ее обжиг рационально проводить в среде увлажненного водорода по двухступенчатому режиму с высокими скоростями нагрева и охлаждения.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Coble R. L. – J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, № 3, p. 123–127.
2. Bruch C. A. – Amer. Ceram. Soc. Bull., 1962, v. 41, № 12, p. 799–806.

3. Кучинский, Эбернети, Аллен. – В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов / Под ред. Кинджери. М.: Металлургия, 1959. 444 с.
4. Оиси Я., Хасимото Х. – Егё кекайси, 1962, т. 70, № 801, с. 257–263.
5. Безлепкин В. А., Гордеев С. Я., Дегтярева Э. В. и др. – Электронная техника. Сер. Материалы, 1980, вып. 5, с. 81–87.
6. Девяткова Л. И., Звягильский А. А. – Вопросы радиоэлектроники. Сер. 1, 1965, вып. 11, с. 198–205.
7. Безлепкин В. А., Попильский Р. Я., Андрианов Н. Т. – Стекло и керамика, 1982, № 4, с. 22–24.
8. Harmer M. P., Roberts E. W., Brook R. L. – Energy and Ceram. Proc. 4 th. Int. Meet. Mod. Ceram. Technol., Saint – Vincent, 1979. Amsterdam, 1980, p. 155–162.

УДК 666.3 – 134.1

Л. В. ВИНОГРАДОВА<sup>1</sup>, инж., М. К. ГАЛЬПЕРИНА<sup>2</sup>, канд. техн. наук, Р.

Я. ПОПИЛЬСКИЙ<sup>1</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup> – МХТИ им. Д. И. Менделеева, <sup>2</sup> – НИИСтройкерамика

## **ВЛИЯНИЕ УСАДОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ КИСЛОТОУПОРНОЙ КЕРАМИКИ**

В связи с увеличением производства керамических изделий в значительной степени возрастает объем использования глин новых месторождений, расположенных на Урале, в Сибири и других районах страны. Вместе с тем ранее проведенными исследованиями установлено, что глины некоторых крупных месторождений непригодны для изготовления кислотоупорных изделий по действующей на заводах технологии, так как изделия из этих глин имеют повышенную водопроницаемость.

Для изучения причин, обуславливающих водопроницаемость кислотоупорной керамики, были выбраны глины Кумакского месторождения, поскольку в пределах одного месторождения встречаются разновидности глин, существенно отличающиеся по минеральному составу. Химический и минеральный составы глин приведены в табл. 1 и 2.

При предварительном опробовании этих глин в условиях Кубинского опытного завода установлено, что для производства кислотоупорных изделий пригодны глины верхнего слоя полезной толщи, тогда как глины нижнего слоя, составляющие более 50 % запасов месторождения, не могут быть использованы для этой цели. Кислотоупорные изделия из этой глины не отвечают требованиям ГОСТ 474-80 и ГОСТ 961-79 по водопроницаемости.

Установлено [1, 2], что такие технологические факторы, как содержание и зерновой состав шамота, существенно влияют на пористость и проницаемость кислотоупорных изделий, изготовленных из глин различного химико-минералогического состава. Однако варьирование этими факторами не всегда позволяет достичь допустимой степени водопроницаемости.

Выявлено [1, 2], что на повышение проницаемости влияют также торможение усадки глин зернами шамота (объем которых в обжиге практически не меняется) и связанное с этим образование трещиноватой структуры. В то же время на типичных массах для кислотоупоров (массы пластического формования с содержанием до 30 % шамота) и на массах, применяемых в производстве огнеупоров [3] (полусухие массы с содержанием 50 – 80 % шамота), выявлено положительное воздействие введения низкообожженного шамота на снижение пористости и проницаемости обожженного материала.

В данной работе вначале изучали влияние степени обжига шамота, его количества и влажности формовочной массы на пористость и проницаемость кислотоупорной керамики, изготовленной из глин обоих слоев. Исследование проводили с применением планирования эксперимента по плану Бокса-2<sup>3</sup>. В качестве независимых переменных были приняты:  $X_1$  – водопоглощение шамота (22,5 – 9,7 %),  $X_2$  – содержание шамота (30 – 20 %),  $X_3$  – влажность формовочной массы (24 – 21 %).

При выборе уровней варьирования факторов учтена априорная информация. Верхний предел водопоглощения шамота (22,5 %) был выбран так, чтобы он соответствовал состоянию глины, когда интенсивная усадка в ней еще не началась. Нижний предел водопоглощения соответствовал принятому при производстве кислотоупорных изделий (9,7 %). Верхний уровень содержания шамота

соответствовал принятому при производстве кислотоупорных изделий, нижний уровень выбран таким, чтобы изделие не деформировалось.

Влажность массы находилась в пределах формуемости изделий. Шамот во всех массах имел следующий зерновой состав: 2 – 1 мм – 25 %; 1 – 0,5 мм – 25 %; менее 0,5 мм – 50 %.

Образцы формовали на лабораторном вакуумной ленточном прессе при разрежении 0,09 – 0,095 МПа, сушили в естественных условиях, а затем в сушильном шкафу при 150 °С в течение 6 ч. Обжиг проводили по следующему режиму: 20 – 600 °С со скоростью подъема температуры 50 °С/ч, 600 – 1250 °С – 100°С/ч, выдержка при конечной температуре 3 ч.

В качестве параметров оптимизации были выбраны:  $Y_1$  – открытая пористость, %;  $Y_2$  – водопоглощение, %;  $Y_3$  – газопроницаемость, мкм<sup>2</sup>;  $Y_4$  – продолжительность водопроницаемости, определяемая при испытании в вакууме (разрежение 0,08 – 0,09 МПа), мин.

Для оценки ошибки эксперимента и проверки адекватности модели все опыты повторяли дважды. Математическую обработку опытных данных проводили на ЭВМ «Минск-32».

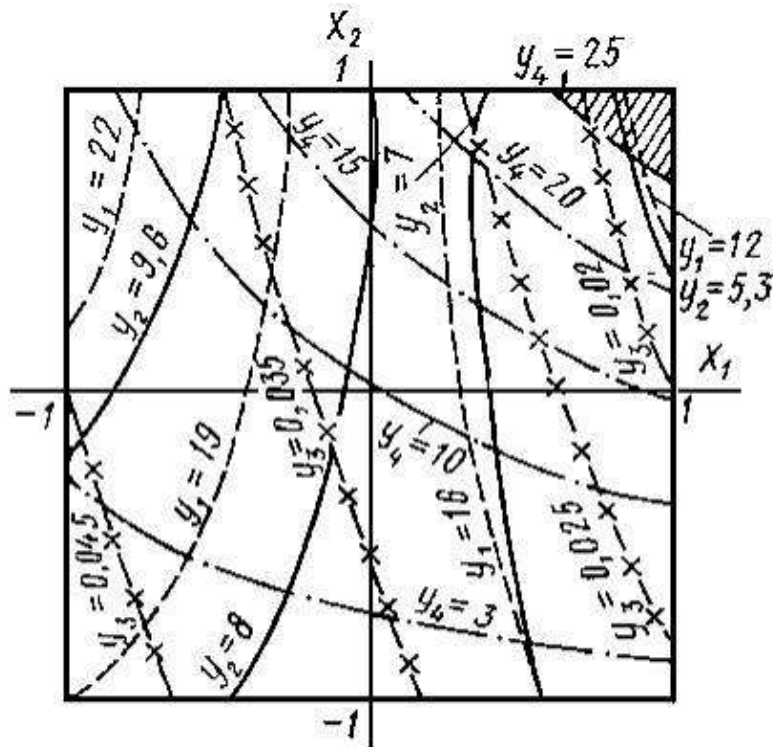


Рис. 1. Влияние водопоглощения шамота  $X_1$  и его количества  $X_2$  на пористость  $Y_1$ , водопоглощение  $Y_2$ , газопроницаемость  $Y_3$  и продолжительность водопроницаемости  $Y_4$  кислотоупорной керамики из кумакской глины нижнего слоя

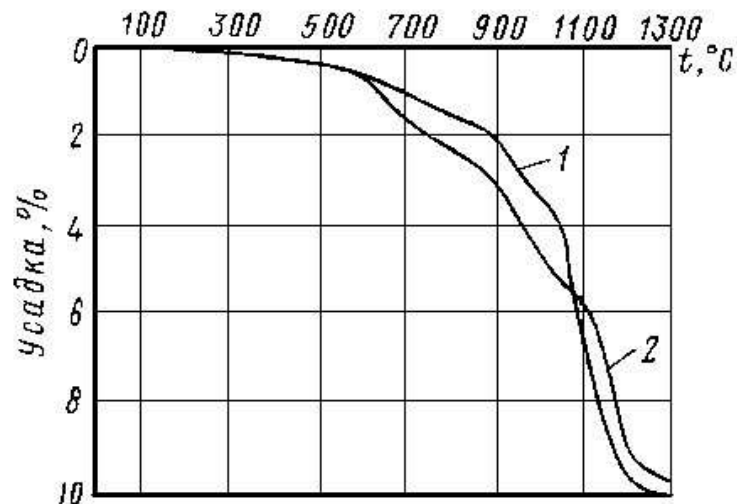


Рис. 2. Кривые непрерывной усадки кумакской глины верхнего (1) и нижнего (2) слоев

Обработку опытных данных проводили на ЭВМ «Минск-32».



Таблица 1

Кумакская глина	Массовое содержание, %, в абсолютно сухом веществе									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	п.п.п.
Верхний слой	51,1	29,35	0,92	5,75	0,64	0,67	Нет	0,61	0,28	10,5
Нижний слой	56,55	26,43	1,71	4,33	0,29	0,29	-«-	0,44	0,21	9,53

Таблица 2

Кумакская глина	Массовое содержание, %			
	каолинита	гидрослуды	монтмориллонита	кварца
Верхний слой	60 – 61	9 – 10	17 – 18	12 – 13
Нижний слой	59 – 60	Нет	18 – 19	21 – 23

Установлено, что в выбранном интервале варьирования факторы не оказывают существенного влияния на пористость и проницаемость кислотоупорной керамики, изготовленной из глины верхнего слоя. Отклонение опытных данных от среднего значения находится в пределах ошибки опыта. Для кислотоупорной керамики из глины нижнего слоя уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_1 = 17,11 - 4,33 X_1 - 2,32 X_1 X_2 + 1,43 X_1 X_3;$$

$$Y_2 = 7,76 - 1,99 X_1 - 1,01 X_1 X_2,$$

$$Y_3 = 0,032 + 0,003 X_1 - 0,0039 X_2 + 0,003 X_3;$$

$$Y_4 = 9,98 + 5,63 X_1 + 9,49 X_2 + 2,84 X_3 + 4,89 X_1 X_2 + 2,66 X_1 X_3 + 3,68 X_2 X_3.$$

По уравнениям построены линии одинаковых уровней параметров оптимизации (рис.1). На снижение пористости, водопоглощения, газопроницаемости и увеличение продолжительности водопроницаемости кислотоупорной керамики из глины нижнего слоя существенное влияние оказывают степень обжига и количество введенного шамота. Продолжительность водопроницаемости тем

больше, чем выше водопоглощение шамота и его количество. Область (см. рис. 1, заштрихованный участок), характеризующая лучшие показатели (водопоглощение 5,5 %; продолжительность водопроницаемости 25 мин) соответствует следующим значениям технологических параметров: водопоглощение шамота 21 – 22 %, содержание шамота 23 – 30 %, влажность формовочной массы 22 %.

Таким образом, снижение растягивающих напряжений в интервале температур интенсивной усадки глины нижнего слоя (1000 – 1250 °С), достигаемое при введении низкообожженного шамота, не позволяет значительно увеличить продолжительность водопроницаемости кислотоупорной керамики до допустимых ГОСТом пределов.

Для выявления природы образования проницаемой структуры в кислотоупорной керамике был изучен процесс усадки глин в интервале температур 20 – 1250 °С. Кривые непрерывной усадки (рис. 2) глины снимали на электронно-дифференциальном dilatометре со скоростью нагревания 5 °С/ч.

Как видно, различие в ходе усадки глины обоих слоев наблюдается в интервале температур 600 – 800 °С, при этом скорость усадки глины нижнего слоя в 2 раза выше, чем глины верхнего (рис.3). Этот температурный интервал характеризуется отсутствием жидкой фазы, которая начинает появляться в глинах при температуре 1000 °С и выше (рис. 4). Следовательно, возникающие усадочные напряжения в этом интервале не ослабляются вязким течением материала, и хотя усадка в указанном интервале температур составляет всего четвертую часть от всей огневой усадки, она, вероятно, способствует возрастанию напряжений и склонности к трещинообразованию.

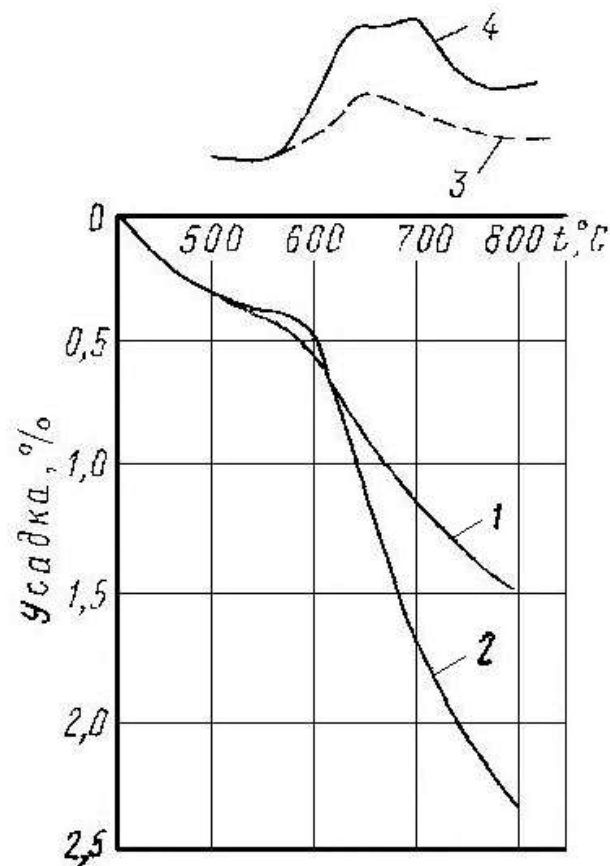


Рис. 3. Интегральные (1 – глина верхнего слоя, 2 – глина нижнего слоя) и дифференциальные (3 – глина верхнего слоя, 4 – глина нижнего слоя) кривые непрерывной усадки кумакской глины в интервале температур 500 – 800 °С

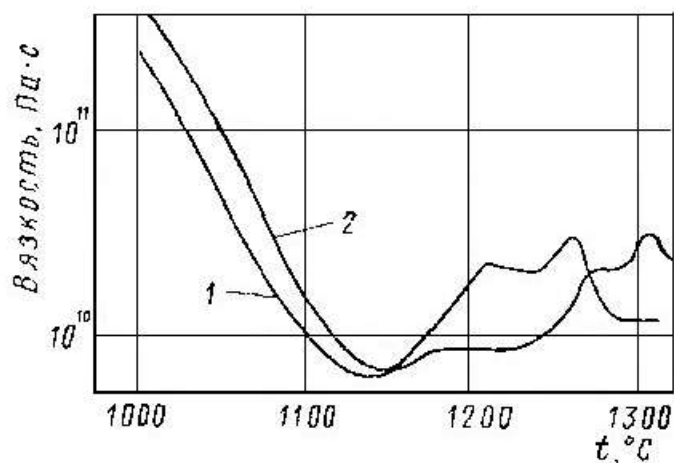


Рис. 4. Изменение вязкости кумакской глины верхнего (1) и нижнего (2) слоев в зависимости от температуры

Величина напряжений, возникающих при нагреве, зависит от ряда факторов, в том числе от скорости подъема температуры. В связи с этим было исследовано влияние скорости подъема температуры в «опасном» интервале (600 – 800 °С) на пористость и продолжительность водопроницаемости кислотоупорной керамики из глины нижнего слоя. Опытная масса содержала (массовая доля, %): 70 кумакской глины нижнего слоя и 30 шамота из этой же глины.

Как видно из табл.3, снижение скорости обжига в «опасном» интервале температур приводит к существенному увеличению продолжительности водопроницаемости (в 10 раз) и некоторому уменьшению водопоглощения кислотоупорной керамики из глины нижнего слоя с низко обожженным шамотом.

В случае применения высокообожженного шамота продолжительность водопроницаемости увеличивается только в 2,8 раза. Таким образом, зарождение трещиноватой структуры, по-видимому, происходит на начальной стадии усадки, а в процессе интенсивной усадки идет формирование проницаемой структуры.

Снижение скорости обжига и использование низкообожженного шамота дали возможность получить водонепроницаемую кислотоупорную керамику (ГОСТ 961 – 80). Кислотостойкость (97,6 %) и термостойкость (4 теплосмены) этой керамики соответствуют требованиям указанного ГОСТа.

Проведенные исследования позволили установить, что начало формирования проницаемой поровой структуры кислотоупорной керамики из каолиновой глины с примесью монтмориллонита соответствует интервалу температур 600 – 800 °С.

Таблица 3

Опыт- ная масса	Водопог- лощение шамота, %	Свойства кислотоупорной керамики			
		Скорость подъема температуры в интервале 600 – 800 °С, °С/мин	Порис- тость, %	Водопогло- щение, %	Продолжи- тельность водопрони- цаемости, мин
I	22,5	100	10	4,5	25,4
II	22,5	50	6,3	2,8	256
III	9,7	100	21,2	10,7	10,4
IV	9,7	50	16,9	8,2	28,8

Уменьшение усадочных напряжений в этом интервале достигается снижением скорости нагрева. Кроме того, при использовании низкообожженного шамота, устраняющего усадочные напряжения в интервале интенсивной усадки (1000 – 1250 °С) глины, можно резко уменьшить проницаемость кислотоупорной керамики (до допустимых пределов).

Таким образом, показана возможность использования в производстве кислотоупоров ранее не применявшихся глин.

#### Список литературы

1. Павлов В. Ф. – В кн.: Физико-химические основы обжига изделия строительного керамики. М., Стройиздат, 1977.
2. Зайонц Р. М. и др. – В кн.: Производство керамических канализационных труб. М., Стройиздат, 1971,
3. Келер Э. К. и др. – Труды Всесоюзного института огнеупоров, 1940, № 196, С. 41.

Инж. Л. В. ВИНОГРАДОВА, канд. техн. наук. М. К. ГАЛЬПЕРИНА,  
д-р техн. наук. Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

## **К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ КИСЛОТОУПОРНЫХ КЕРМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ КУМАКСКИХ ГЛИН**

В области исследования водопроницаемости керамических кислотоупорных изделий проведен значительный объем работ, однако механизм водопроницаемости изучен недостаточно. Большая часть авторов склоняется к мнению о том, что вода через кислотоупорные изделия фильтруется равномерно по его плоскости и сечению [1, 2].

Установлено, что водопроницаемыми являются поры диаметром более 5 мкм при действии гидравлического давления 0,2 МПа в течение 5 минут [3, 4].

В данной работе рассмотрены некоторые особенности формирования водопроницаемой структуры в кислотоупорных изделиях, изготовленных из отдельных типов глин. Исследования проводили на глинах Кумакского месторождения. По минеральному составу в полезной толще месторождения выделяются два слоя. Верхний слой представлен каолиновой глиной с примесью монтмориллонита и гидрослюда. Нижний слой представлен каолиновой глиной с примесью монтмориллонита. Химический состав глин обоих слоев представлен в табл. 1, минеральный состав в табл. 2.

Из глин обоих слоев были изготовлены кислотоупорные плитки размером 230 × 113 × 35 мм. Масса с учетом ранее проведенных работ состояла из 70 % глины и 30 % шамота из той же глины. Зерновой состав шамота соответствовал содержанию фракций размером 2 – 1 мм – 25 %, 1 – 0,5 мм – 25 %, менее 0,5 мм – 50 %. Кислотоупорные изделия

высушивали и обжигали до максимальной температуры, установленной на основании изучения спекаемости глин: кислотоупорные изделия из глин верхнего слоя I до 1150° С, кислотоупорные изделия из глин нижнего слоя II до 1250° С. В обоих случаях скорость подъема температуры составляла 50 град./ч., выдержка при конечной температуре – 3 часа.

Таблица 1

**Химический состав кумакской глины двух слоев**

Вид глины	Содержание оксидов в % на абсолютно сухое вещество										
	П.П.П	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	сумма
Кумакская глина, верхний слой	10,5	51,1	29,35	0,92	5,75	0,64	0,67	нет	0,61	0,28	99,82
Кумакская глина, нижний слой	9,53	56,6	26,43	1,71	4,33	0,29	0,29	нет	0,44	0,21	99,78

Таблица 2

**Ориентировочное содержание минералов в кумакской глине**

Вид глины	Содержание минералов, %			
	Каолинит	Гидрослюда	Монтмориллонит	Кварц
Кумакская глина, верхний слой	60 – 61	9 – 10	17 – 18	12 – 13
Кумакская глина, нижний слой	59 – 60	нет	18 – 19	21 – 23

Показатели пористости и проницаемости кислотоупорных изделий I, II представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, при близких значениях

открытой и капиллярной пористости кислотоупорные изделия II водопроницаемы при испытании по ГОСТу 961-79 в отличие от кислотоупорных изделий I. Время начала фильтрации воды через изделия при испытании под вакуумом (разрежение 0,08 – 0,09 МПа) для кислотоупорных изделий II на 2 – 3 порядка ниже, чем для кислотоупорных изделий I и составляет 0,3 – 5 минут.

Таблица 3

**Показатели пористости, проницаемости кислотоупорных изделий**

Вид изделий	Темп. обжига, °С	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %		Водопроницаемость	
			открытая	капиллярная	ГОСТ 961-79	Под вакуумом, мин
Кислотоупорные изделия I	1150	2,20	11,4	7,4	Водонепроницаемые	300
Кислотоупорные изделия II	1250	2,18	8,8	7,1	Водопроницаемы	0,3 5,0

Поскольку водопроницаемость обусловлена системой каналов и пор, присутствующих в материале, исследовали изменение пористой структуры в процессе обжига до температур 1100 – 1250° С кислотоупорных изделий I и II методом ртутной порометрии (рис. 1, 2) на поромере марки П – 3М. По характеру интегральных и дифференциальных кривых видно, что существенного различия в распределении пор по размерам в кислотоупорных изделиях I и II практически не наблюдается. При обжиге до 1100° С на дифференциальных кривых возникает два максимума: основной максимум, показывающий, что в материале преобладают поры размером 0,01 – 0,1 мкм и есть небольшая часть крупных пор 5 – 40 мкм – второй максимум. С увеличением температуры обжига до 1250° С происходит



значительное снижение объема пор размером 0,01 – 0,1 мкм. Максимумы в области 0,01 – 0,1 мкм несут незначительную нагрузку, не говоря уже о том, что поры данных размеров практически не могут влиять на проницаемость. В области размеров пор порядка 10 мкм и выше (при 1250° С) несколько большее содержание пор заметно для кислотоупорного материала I (водонепроницаемого по ГОСТу 961-79). Таким образом, изучение поровой структуры методом ртутной порометрии в данном случае не позволяет объяснить резких различий в водопроницаемости кислотоупорных изделий I и II.

Визуальное наблюдение процесса водопроницаемости при испытании под вакуумом кислотоупорных изделий II показало, что вода появляется не на всей поверхности изделия, а в одной или нескольких точках. Начало интенсивной фильтрации воды через короткий промежуток времени (0,3 – 5 мин), характерный для кислотоупорных изделий II в отличие от кислотоупорных изделий I (300 мин), свидетельствует о резкой неоднородности макроструктуры кислотоупорных изделий II, в которых образуются локальные каналы, определяющие высокую водопроницаемость.

Для более детального изучения характера распределения водопроницаемых каналов в кислотоупорных изделиях II были выбраны четыре водопроницаемые по ГОСТу кислотоупорные плитки с наименьшим временем (0,3 – 1 мин) появления первой капли на поверхности образца при испытании под вакуумом. Каждая плитка была разрезана на 24 образца с целью исключения искажений в определении времени начала фильтрации воды через отдельные участки плитки, а также оценки размеров водопроницаемых каналов. Для каждого образца определяли время начала фильтрации воды при испытании под вакуумом.

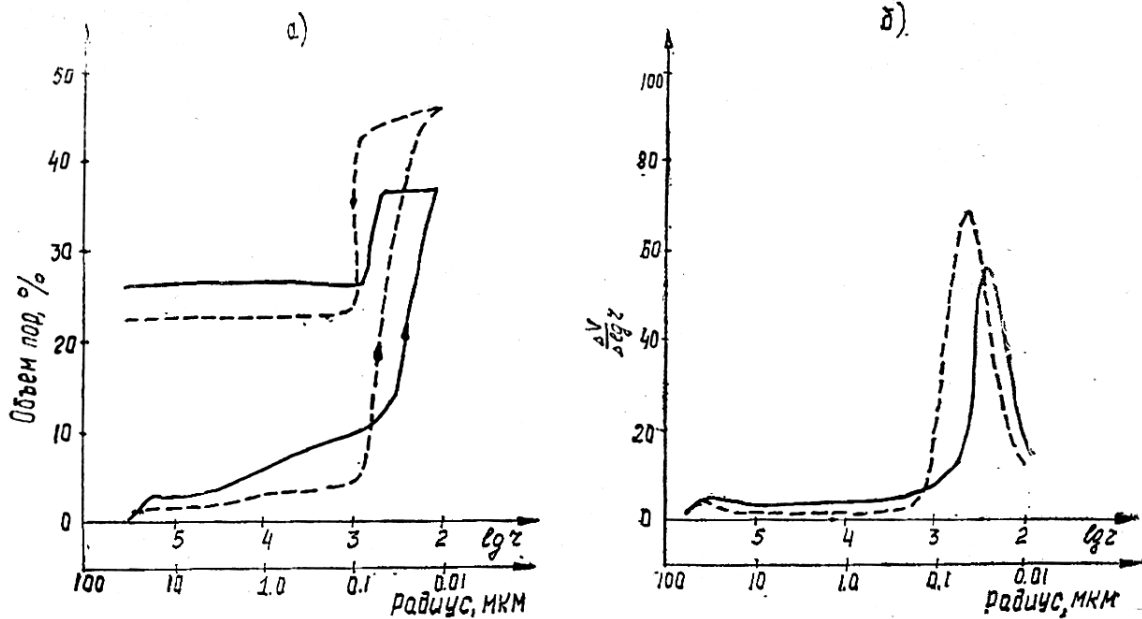


Рис. 1. Ртутная порограмма (а) и кривая распределения пор (б) в кислотоупорных изделиях I (—) и II (---), температура обжига 1100° С.

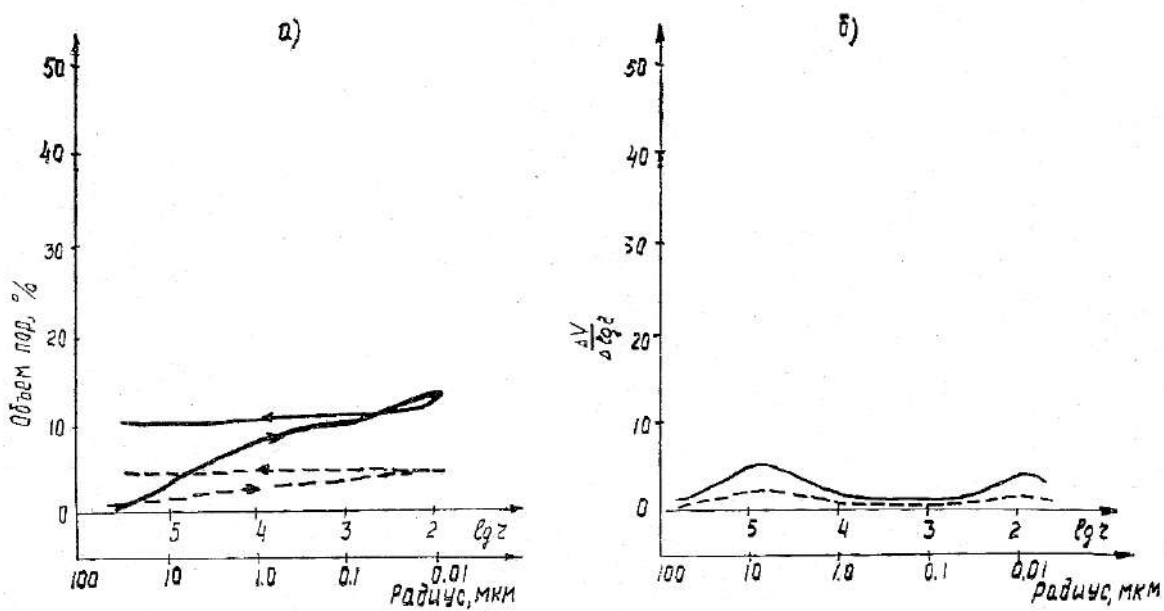


Рис. 2. Ртутная порограмма (а) и кривая распределения пор (б) в кислотоупорных изделиях I (—) и II (---), температура обжига 1250° С.

Полученная картина (рис. 4) распределения времени водопроницаемости по площади кислотоупорной плитки, которая

примерно одинакова для всех четырех плиток, показывает, что приблизительно на 30 % площади плитки находятся каналы, через которые вода протекает за время от нескольких секунд до 30 минут, около 40 % площади плитки водонепроницаемы при испытании под вакуумом в течении 6 часов. На остальной площади расположены каналы с временем начала фильтрации воды через образец от 30 минут до 6 часов. Сопоставление методик испытания на водонепроницаемость по ГОСТу и под вакуумом, проведенное в институте «НИИСтройкерамика» показало, что водонепроницаемые по ГОСТу кислотоупорные изделия (плитка) выдерживают испытания под вакуумом более 30 минут. Для определения радиуса опасных канальных пор, обуславливающих водонепроницаемость, были выбраны образцы, которые характеризовались временем начала фильтрации воды при испытании под вакуумом менее 30 минут. Радиус водонепроницаемых пор определяли по методу вытеснения жидкости из образца сжатым воздухом. Как видно на рис. 5, чем больше время начала фильтрации воды через образец, тем меньше размер пор, определяющих водонепроницаемость. Водонепроницаемые поры расположены неравномерно по площади изделия (рис. 6). Пропиткой кислотоупорного изделия II раствором окрашиваемого полимера при испытании под вакуумом был найден водонепроницаемый канал со временем начала фильтрации воды через изделие 3 секунды.

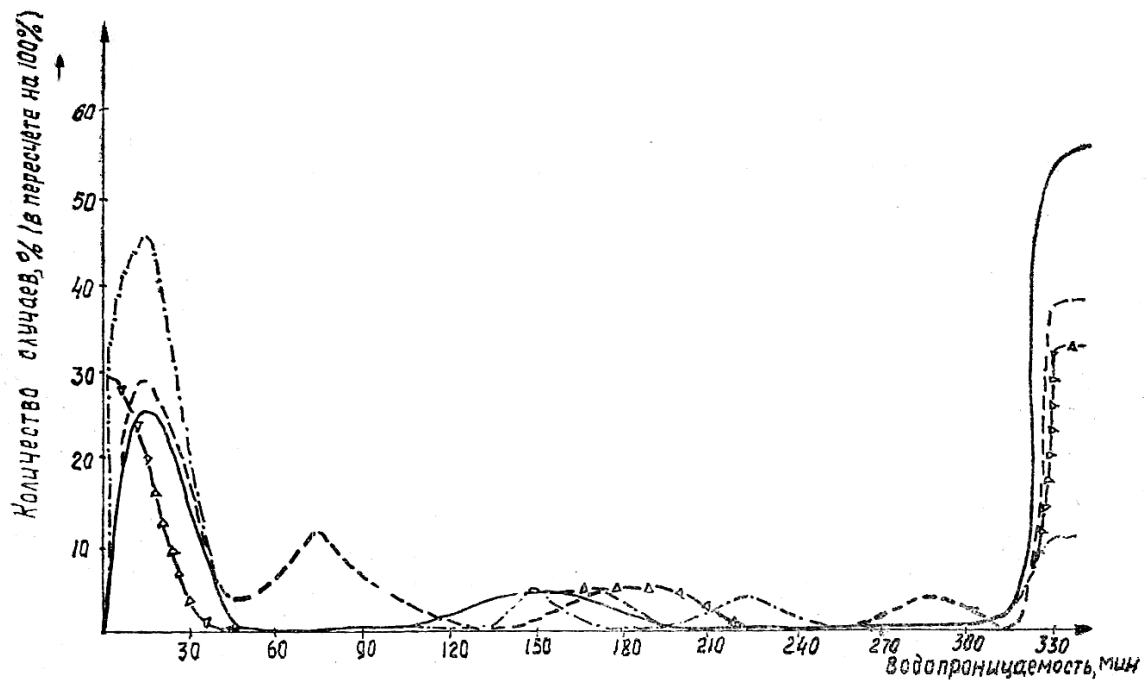


Рис. 3. Распределение времени водопроницаемости по площади кислотоупорной плитки: (—) 1 плитка, (---) 2 плитка, (- · -) 3 плитка, (- Δ -) 4 плитка.

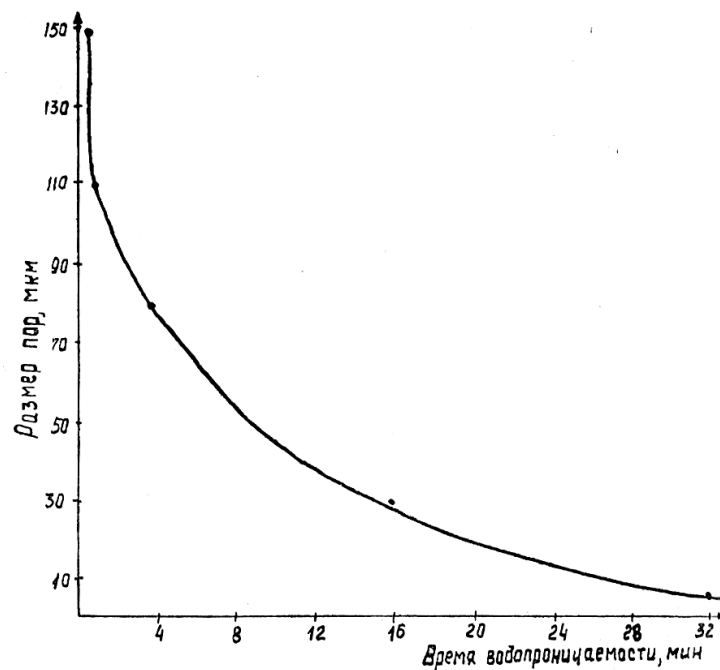


Рис. 4. Зависимость размера пор от времени водопроницаемости для кислотоупорных изделий II (температура обжига 1250° С).

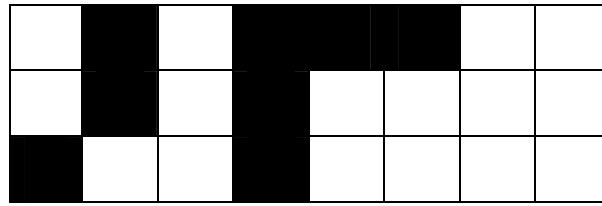


Рис. 5. Схема расположения участков с водопроницаемыми канальными порами в кислотоупорных изделиях II

При локальном характере формирования крупных водопроницаемых каналов понятно отсутствие корреляции между показателями пористости и проницаемости. Увеличение размера проницаемых пор приводит к значительному росту водопроницаемости, однако объем этих пор не вносит существенного вклада в изменение объема открытых пор.

Причины вышеописанного явления, характерного для кислотоупорных изделий из некоторых глин и не наблюдаемого для изделий из других глин, подлежат дальнейшему исследованию.

## ВЫВОДЫ

1. При исследовании двух типов кумакских глин: 1 – каолинитовой с примесью монтмориллонита и гидрослюд и 2 – каолинитовой с примесью монтмориллонита выявлено, что при сопоставимой открытой и равной капиллярной пористости, при аналогичном (по ртутной порометрии) распределении пор по размерам кислотоупорные изделия из глин первого типа выдерживают испытания по ГОСТ 961-79 на водопроницаемость, а из глин второго типа – не выдерживают.

2. Установлено, что для кислотоупорных изделий из глин второго типа характерно образование отдельных, локально расположенных каналов, обуславливающих повышенную водопроницаемость.

3. Неравномерное распределение крупных водопроницаемых

каналов в кислотоупорных изделиях из каолинито-монтмориллонитовой кумакской глины свидетельствует о формировании в этих изделиях резко неоднородной макроструктуры.

4. При локальном характере образования водопроницаемых каналов их объем не вносит заметного изменения в распределении пор по размерам и в общий объем открытых пор кислотоупорных изделий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайонц Р. М. и др. Влияние зернового состава шамота на водопроницаемость и текстуру керамических канализационных труб. Труды НИИСтройкерамики, 1965, вып. 25, с. 101 – 105.
2. Павлов В. Ф. Механизм образования проницаемой структуры керамических изделий. – В сб.: Обжиговые свойства керамических масс и глазурей. Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики. М., 1973, вып. 38, с. 65 – 68
3. Лебедев Б. В. Исследование водопроницаемости керамических канализационных труб и разработка методов их устранения. Дис. канд. техн. наук. М., 1965.
4. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М., Стройиздат, 1977, 200 с.

Инж. Л. В. ВИНОГРАДОВА, канд. техн. наук М. К. ГАЛЬПЕРИНА, д-р техн. наук Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ, канд. техн. наук В. Е. ГОНТМАХЕР

**ВЛИЯНИЕ УСАДОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОПРОНИЦАЕМОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОТОУПОРНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ГЛИН РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА**

Известно, что усадочные напряжения, возникающие при обжиге в системе глина – шамот в интервале интенсивной усадки, оказывают существенное влияние на формирование проницаемой структуры керамики. В работе [1] показано, что этот фактор неравноценно влияет на водопроницаемость кислотоупорной керамики, изготовленной из глин различного минерального состава. Вместе с тем, по данным [2] проницаемая структура может закладываться и на более ранних стадиях процесса производства кислотоупорной керамики – при формировании и сушке. В этом случае также значительную роль играет вещественный состав, морфология глинистых частиц и связанное с ней явление анизотропии усадки глины.

Однако влияние названных выше факторов отнюдь не исчерпывает причины формирования водопроницаемых структур керамики. Как будет видно из данных, представленных в настоящей статье, на формирование такой структуры могут влиять усадочные напряжения, возникающие в области температур обжига 500 – 800° С. Ранее этому явлению не придавалось значения в соответствующих исследованиях.

Работу по изучению возможности устранения проницаемых поровых структур кислотоупорной керамики, связанных с усадочными напряжениями в высокотемпературной и низкотемпературной областях

обжига, проводили на глинах различного минерального состава. Химический состав глин представлен в табл. 1, минеральный состав – в табл. 2, гранулометрический состав – в табл. 3.

Таблица 1

**Химический состав исходных глин**

Наименование глин	Содержание оксидов в % на абсолютно сухое вещество, %								
	П.П.П	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Каменская	9,46	61,29	25,2	1,37	1,80	0,42	0,32	0,12	0,10
Каменская с 20 % асканского бентонита	9,27	59,05	25,5	1,28	2,24	0,51	1,11	0,71	0,24
Кумакская, верхний слой	10,50	51,10	29,4	0,92	5,75	0,64	0,67	0,61	0,28
Кумакская, нижний слой	9,53	56,55	26,4	1,71	4,33	0,29	0,29	0,44	0,21
Берлинская	10,98	49,80	28,6	1,38	7,13	0,86	0,70	0,75	0,21
Ульяновская	8,20	61,40	21,9	0,90	4,55	0,74	0,91	1,51	0,25

Кривые непрерывной усадки исследуемых глин снимали на прецизионном электронно-дифференциальном dilatометре со скоростью подъема температуры 5° С /мин (рис 1, 2).

Таблица 2

**Ориентировочное содержание минералов**

Наименование глин	Содержание минералов, масс. %				
	каолинит	гидрослюда	монтмориллонит	кварц	др. минералы
Каменская	63,0	нет	нет	30,0	7,0
Каменская с 20 % бентонита	55,0	нет	17,0	25,0	3,0
Кумакская, верхний слой	60,0	10,0	17,0	13,0	нет
Кумакская, нижний слой	59,0	нет	18,0	23,0	нет
Берлинская	60,0	7,0	15,0	14,0	4,0
Ульяновская	40,0	15,0	15,0	27,0	3,0



## Гранулометрический состав глин

Наименование глин	Содержание фракций в % на абс. сух. в-во				
	1,0 – 0,50	0,5 – 00,1	0,01 – 0,005	0,005 – 0,001	менее 0,001
Каменская	7,82	12,06	1,85	13,34	64,93
Каменская с 20 % бентонита	9,42	13,32	2,42	12,36	63,44
Кумакская, верхний слой	4,34	6,10	1,90	9,98	77,68
Кумакская, нижний слой	1,30	4,20	4,34	20,14	70,02
Берлинская	2,35	0,85	6,67	19,14	70,99
Ульяновская	5,20	22,63	6,57	13,90	51,70

Для съемки использовали образцы размером  $10 \times 10 \times 50$  мм, изготовленные вручную методом пластического формования. На рис. 1, 2 видно, что для всех исследуемых глин наблюдается три температурных интервала изменения скорости усадки.

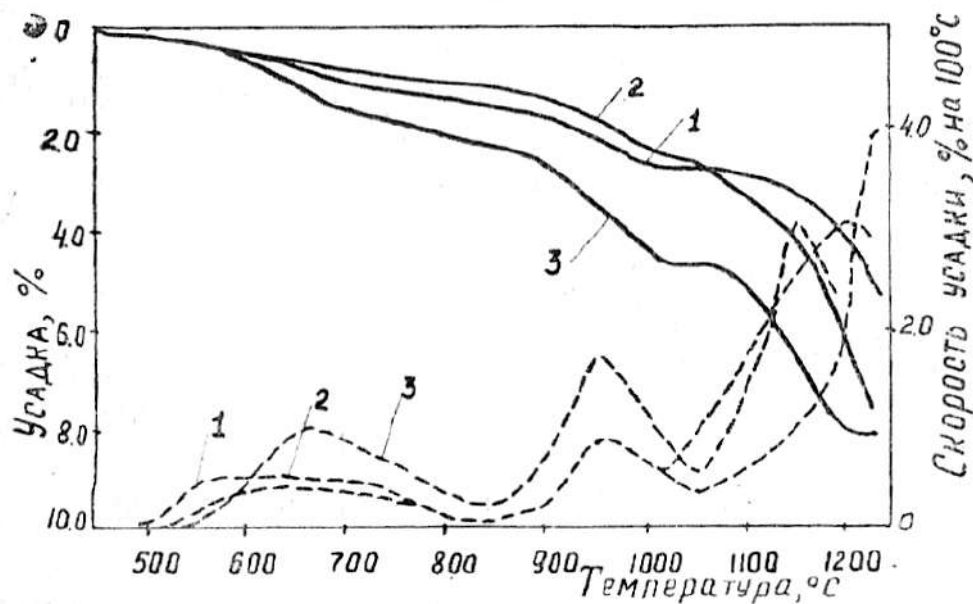


Рис. 1. Кривые непрерывной усадки. Интегральная ( — ) и дифференциальная ( - - ) каменской (1); каменской с бентонитом (2) и кумакской нижнего слоя (3) глин.

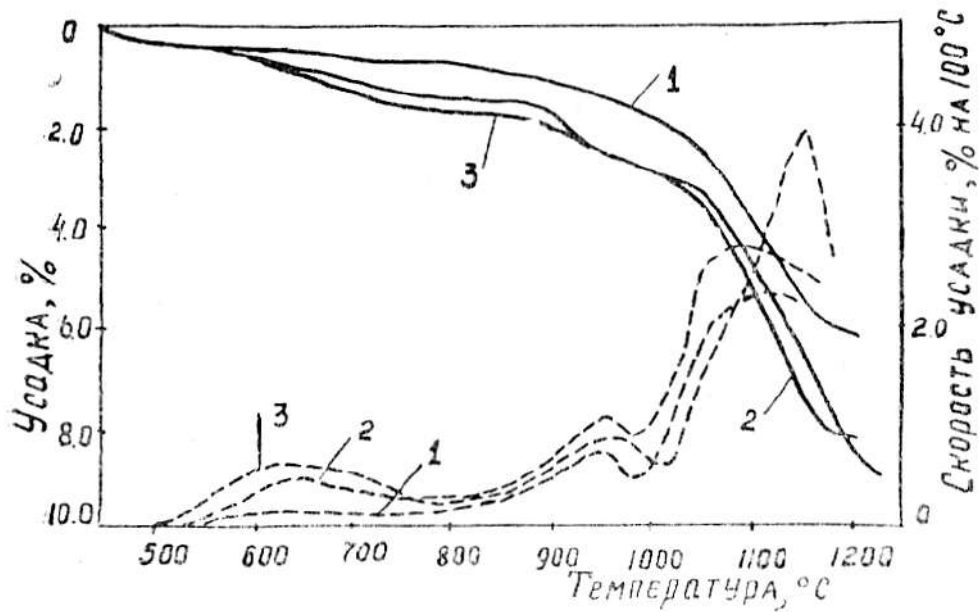


Рис. 2. Кривые непрерывной усадки. Интегральные ( — ) и дифференциальные ( - - ) ульяновской (1), берлинской (2) и кумакской верхнего слоя (3) глин.

Сопоставление процессов, происходящих при нагревании глины (рис. 3, 4), с кривыми непрерывной усадки показывает, что температурные интервалы изменения скорости усадки соответствуют структурным и фазовым изменениям глинистых минералов (отражаемые на термограммах) при соответствующих температурах.

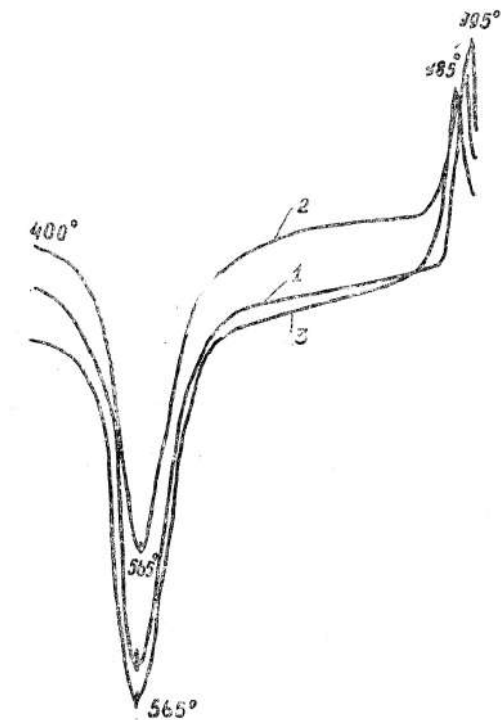


Рис. 3. Термограммы каменной (1), каменной с бентонитом (2), кумакской нижнего слоя (3) глин.

В области температур  $500 - 800^{\circ}\text{C}$  происходит дегидратация глинистых минералов – каолинита в глинах сопровождается разрушением кристаллической структуры, тогда как при дегидратации гидрослюд и монтмориллонита кристаллическая структура в этом интервале сохраняется, при этом монтмориллонит уже при  $530^{\circ}\text{C}$  имеет «сжатую» структуру (рис. 5, 6).

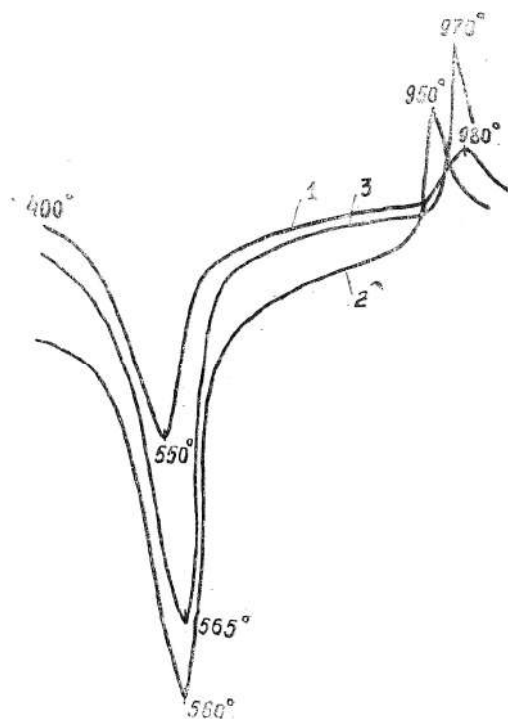


Рис. 4. Термограммы ульяновской (1), берлинской (2), кумакской верхнего слоя (3) глин.

В работе [3] отмечается, что усадка чистых глинистых минералов начинается с момента разрушения кристаллической структуры – для каолинита с  $500^{\circ}\text{C}$ , а для монтмориллонита и гидрослюды – с  $800^{\circ}\text{C}$ . В рассматриваемом интервале температур для гидрослюды и монтмориллонита наблюдается небольшое расширение, сопровождаемое развитием безводных кристаллических фаз. Для исследуемых полиминеральных глин, также как и для каолинитовой каменской глины усадка начинается примерно с  $500^{\circ}\text{C}$ . Характер протекания усадки полиминеральных глин в рассматриваемом интервале такой же, как и для каолинитовой каменской глины. Это позволяет предполагать, что усадка в рассматриваемом интервале во всех исследуемых глинах протекает в связи с изменением, происходящим с каолинитом, хотя точные данные о причинах уплотнения дегидратируемого в этом интервале каолинита не ясны. Вместе с тем, в исследованиях [4] по

изменению истинной плотности минералов каолиновой группы при нагревании до 1000° С отмечается, что истинная плотность для этого типа минералов резко падает при температуре около 450° С, когда происходит дегидратация каолинита и создается слабо упорядоченная структура. При нагревании до более высоких температур (600 – 900° С) истинная плотность каолинита постепенно увеличивается, что связывается с развитием некоторой упорядоченности. Различия в величине усадки для исследуемых глин в данной температурной области, по-видимому, связаны с разным содержанием в глинах каолинита, гидрослюды, монтмориллонита и неодинаковой степенью запесоченности глины, а также возможно с различным гранулярным составом (рис. 1, 2). Наибольшим содержанием каолинита характеризуются каменская, кумакская и берлинская глины, однако каменская глина содержит 30 % кварца, поэтому усадка в этой области у нее ниже, чем у берлинской и кумакской, содержащих меньше кварца. При введении в каменскую глину 20 % асканского бентонита дифференциальная усадка в этом интервале резко снижается. В Ульяновской глине, содержащей меньшее количество каолинита и наибольшее количество гидрослюды и монтмориллонита, дифференциальная усадка ничтожно мала.

Вторая область температур изменения скорости усадки (900 – 1000° С) связана с образованием промежуточных кристаллических фаз, которые характеризуются экзотермическим эффектом в этой области температур. В этом температурном интервале отмечается резкое увеличение истинной плотности до значения, превышающего плотность каолинита [4].

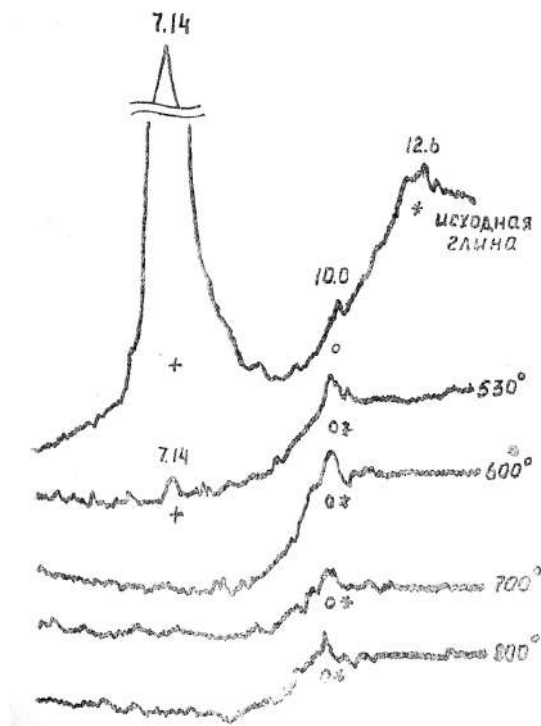


Рис. 5 Рентгенограммы кумакской глины верхнего слоя исходной и обожженной до температур 530, 600, 700, 800° С: + – каолинит; о – гидрослюда; \* – монтмориллонит

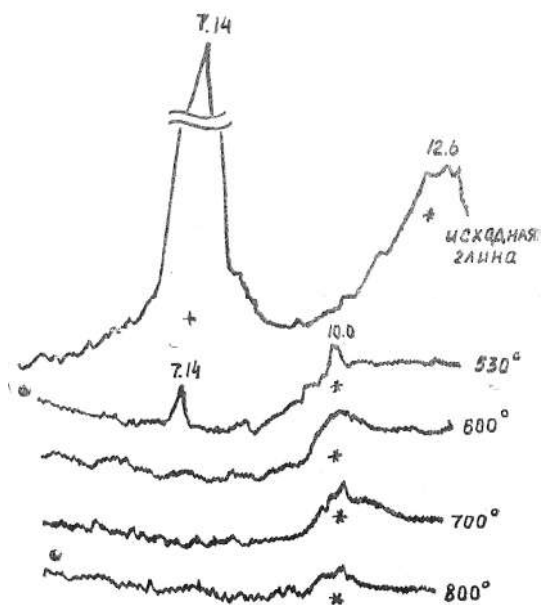


Рис. 6. Рентгенограммы кумакской глины (нижний слой) исходной и обожженной до температур 530, 600, 700, 800° С: + – каолинит; о – гидрослюда; \* – монтмориллонит

В интервале температур 1000 – 1300° С наблюдается наибольший рост скорости усадки. Этот интервал характеризуется интенсивной усадкой, которая протекает за счет стягивающих усилий жидкой фазы.

Развитию усадочных напряжений при обжиге глиняных масс особенно способствует введение шамота, приводящее к «недопущенной усадке» на участках расположения глиняного компонента. Степень влияния усадочных напряжений на проницаемость шамотированных масс зависит от вязкости и количества жидкой фазы, релаксирующей эти напряжения в интервале температур интенсивной усадки. В температурном интервале 900 – 1000° С глина, по-видимому, находится в полупластичном состоянии. Усадка в этом интервале меньше, чем в области интенсивной усадки. В интервале температур дегидратации глинистых минералов (500 – 800° С), усадка невелика, но она протекает в отсутствие жидкой фазы, поэтому возможность релаксации напряжений за счет вязкого течения материала исключена, прочность глины в этом интервале низка и усадочные напряжения, даже небольшие, могут приводить к появлению трещиноватой структуры.

Одним из путей регулирования усадочных напряжений в этом температурном интервале является изменение скорости обжига. Для выявления влияния усадочных напряжений, возникающих в низкотемпературном интервале 500 – 800° С на формирование водопроницаемой структуры кислотоупорной керамики из глин различного минерального состава изучали изменение показателей пористости и водопроницаемости в зависимости от скорости обжига в этом интервале. В связи с существенным влиянием усадочных напряжений, возникающих в интервале интенсивной усадки, работу проводили как с обычным (высокожженным), так и с низкожженным шамотом, снижающим усадочные напряжения в указанном интервале. Для исследования были приняты массы, содержащие 70 % глины и 30 %

шамота из той же глины. Шамот во всех случаях имел следующий зерновой состав: 2 – 1 мм – 25 %, 1 – 0,5 мм – 25 %, менее 0,5 мм – 50 %. Температуру обжига шамота выбирали по данным спекаемости глин. Значения температуры обжига шамота и его водопоглощение для всех исследуемых глин представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Температура обжига и водопоглощение шамота**

Вид глины	Температура обжига, °С	Вид шамота	Водопоглощение шамота, %
Каменская	1250	высокожженный	14,3
	1020	низкожженный	28,5
Каменская с бентонитом	1120	высокожженный	11,3
	1020	низкожженный	20,6
Кумакская, верхний слой	1170	высокожженный	9,7
	1000	низкожженный	19,7
Кумакская, нижний слой	1170	высокожженный	9,7
	1000	низкожженный	22,5
Берлинская	1120	высокожженный	9,7
	1020	низкожженный	22,4
Ульяновская	1120	высокожженный	8,7
	1020	низкожженный	17,2

Из шамотированных масс формировали кубики размером 50 × 50 × 50 мм и трубочки с наружным диаметром 60, внутренним 20 и высотой 80 мм на ленточном прессе, высушивали и обжигали по двум режимам, отличающимся скоростью обжига в интервале 500 – 800° С: I режим – 25 – 500° С со скоростью подъема температуры 50оС/ч, далее до 1250° С – по 100° С/ч, выдержка при конечной температуре 3 часа; II режим – до 800° С скорость подъема температуры 50° С/ч, далее до 1250° С – 100° С/ч, выдержка при конечной температуре 3 часа. На образцах, обожженных по обоим режимам, определяли открытую пористость, водопоглощение и водопроницаемость при испытании под вакуумом (разрежение 0,08 – 0,09 МПа) и под давлением 0,15 МПа. Значение показателей пористости, водопоглощения и водопроницаемости представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, на пористость и



водопроницаемость кислотоупорной керамики существенное влияние оказывает состав глин. При использовании монтмориллонито – гидрослюдисто – каолинитовых глин кислотоупорная керамика из них имеет высокое время водонепроницаемости (более 120 мин). Для кислотоупорной керамики из каолинитовой каменской и монтмориллонит – каолинитовой кумакской (нижний слой) время водопроницаемости мало (4,5 – 10,4 мин) при изготовлении образцов по обычной технологии, что согласуется с данными [1]. Такое различие водопроницаемости кислотоупорной керамики из глин, отличающихся по минеральному составу, объясняется неодинаковой степенью влияния усадочных напряжений в системе глина – шамот.

Сравнение показателей водопроницаемости кислотоупорной керамики с высокоожженным шамотом, а также скоростей усадки исследуемых глин показывает, что величина усадочных напряжений, возникающих в интервале интенсивной усадки, по – видимому, меньше (с учетом релаксации) для монтмориллонито – гидрослюдисто – каолинитовых глин, чем для каолинитовых и монтмориллонитополинитовых глин. Показатель водопроницаемости для кислотоупорной керамики из первых глин в обоих случаях более 120 мин., тогда как для вторых составляет 4,5 – 10,4 мин (высокоожженный шамот) и увеличивается более чем в два раза при использовании низкоожженного шамота. Однако испытания в более жестких условиях (под давлением 0,15 МПа), как это принято для канализационных труб, проведенные на образцах из ульяновской и берлинской глин показало, что использование низкоожженного шамота повышает время водопроницаемости в 4 раза. Исследование влияния скорости нагрева в низкотемпературном интервале на пористость и водопроницаемость кислотоупорной керамики показало, что усадочные напряжения, возникающие в этом интервале, оказывают существенное и

неравнозначное влияние на формирование водопроницаемой структуры кислотоупорной керамики из глин различного минерального состава. Влияние этих усадочных напряжений аналогично по своим результатам действию усадочных напряжений, возникающих в интервале интенсивной усадки.

Таблица 5

**Показатели пористости, водопоглощения и водопроницаемости  
кислотоупорной керамики из глин различного минерального  
состава**

Наименование глины	Вид шамота	Режим обжига	Пористость открытая, %	Водопоглощение, %	Водопроницаемость, мин.	
					под вакуумом	под давлением
Каменская	Высокож.	I	28,6	15,1	4,5	–
	Низкож.	I	24,0	12,0	11,5	–
	Высокож.	II	29,9	15,9	11,0	–
	Низкож.	II	25,1	12,6	22,0	–
Каменская с бентонитом	Высокож.	I	18,4	9,0	52,4	–
	Низкож.	I	15,8	7,7	>120	0,3
	Высокож.	II	20,7	10,0	70	–
	Низкож.	II	18,0	8,8	>120	0,88
Кумакская, нижний слой	Высокож.	I	21,2	10,7	10,4	–
	Низкож.	I	10,0	4,5	25,4	–
	Высокож.	II	16,9	8,2	28,8	–
	Низкож.	II	6,3	2,8	>120	–
Кумакская, верхний слой	Высокож.	I	11,0	5,0	>120	–
	Низкож.	I	10,5	4,7	>120	–
	Высокож.	II	9,9	4,3	>120	–
	Низкож.	II	8,7	3,9	>120	–
Берлинская	Высокож.	I	14,3	7,0	>120	0,43
	Низкож.	I	9,6	4,5	>120	2,38
	Высокож.	II	14,6	7,2	>120	0,47
	Низкож.	II	10,4	4,9	>120	5,77
Ульяновская	Высокож.	I	17,0	8,4	>120	1,57
	Низкож.	I	15,1	7,2	>120	6,42
	Высокож.	II	16,1		>120	0,83
	Низкож.	II	14,1		>120	9,10

Сочетание двух рассмотренных приемов, способствующее устранению первоначально образующихся трещин в интервале

дегидратации глинистых минералов и препятствующее их дальнейшему развитию в интервале интенсивной усадки, позволило получить удовлетворительные показатели водопроницаемости и пористости для кислотоупорной керамики из кумакской глины нижнего слоя. Для кислотоупорной керамики из ульяновской и берлинской глин эти приемы не оказывают значительного влияния на показатель водопроницаемости при испытании под вакуумом, при испытании под давлением 0,15 МПа время водопроницаемости повышается до пределов, отвечающих требованиям ГОСТа 284-82 для канализационных труб.

Для кислотоупорной керамики из каолинитовой каменской глины применение вышеописанных способов регулирования усадочных напряжений приводит к увеличению времени водопроницаемости, однако допустимая ГОСТ водопроницаемость при этом не достигается. Это связано с тем, что каменская глина относится к неспекающимся и в отличие от других исследуемых глин водопроницаема при испытании под вакуумом. Введением 20 масс. % асканского бентонита, способствующего спеканию глины, позволяет достигнуть повышение времени водопроницаемости до требуемого по ГОСТам 474-80 и 961-79.

## ВЫВОДЫ

1. Усадочные напряжения, возникающие в интервале 500 – 800° С оказывают влияние на формирование водопроницаемой структуры кислотоупорной керамики. Степень влияния усадочных напряжений, возникающих как в интервале температур 500 – 800° С, так и в области интенсивной усадки на водопроницаемость различна для кислотоупорной керамики из глин, отличающихся по минеральному составу, и возрастает с увеличением содержания в глинах каолинита и уменьшением содержания гидрослюды.

2. Для кислотоупорной керамики из кумакской монтмориллонито – каолининовой глины снижение величины водопроницаемости до допустимых пределов без применения дефицитных плавней (нефелинового концентрата, перлита) возможно за счет регулирования усадочных напряжений как в низкотемпературной области (снижением скорости обжига), так и в интервале интенсивной усадки глины (применением низкоожженного шамота).

3. Эти приемы также довольно эффективно влияют на снижение водопроницаемой кислотоупорной керамики из каолининовой каменной глины; однако, необходимое понижение пористости керамики и допустимое время водопроницаемости может быть достигнуто лишь при введении добавок, способствующих улучшению спекания глины.

4. При разработке технологии ряда видов строительной керамики следует учитывать изменения скорости усадки глин, наблюдаемые в трех температурных интервалах и происходящие в результате структурных и фазовых изменений глин при данных температурах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977, 238 с.
2. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1977, 510 с.
3. Гальперина М. К., Ерохина Л. В. Кинетика изменения структуры в процессе обжига глин различного минерального состава. – В сб.: Совершенствование технологий производства строительной керамики. Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики, 1981, с. 3 – 18.
4. Harman G. G., Parmelee C. W. Testing and Classification of Ball Clays Thermal History. Bull. Am. Ceram. Soc. 1942, 21, p. 280 – 286.

БЕЛЯКОВ А. В., ПОПИЛЬСКИЙ Р. Я., ВЛАСОВ А. С., МИТРОХИН В. С., ДЖИГАЙЛО Н. Т., БАКУНОВ В. С., БОРОВКОВА Л. Б.

### **СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2 - SrO$**

Высокие, более  $2300^{\circ}C$  [1, 2], температуры плавления цирконатов стронция  $SrZrO_3$ ,  $Sr_4Zr_3O_{10}$ ,  $Sr_2ZrO_4$  привлекают внимание исследователей к системе  $ZrO_2 - SrO$ .

Настоящая работа предпринята с целью изучения условий синтеза соединений цирконатов и образцов эвтектических составов в системе. При проведении работы за основу взята диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - SrO$  [2], подтвержденная в [3]. Для исследования приготовили образцы с содержанием оксида стронция от 5 до 77 мол. % (таблица).

Цирконаты стронция получали твердофазным спеканием из карбоната стронция и диоксида циркония по технологии [4]. Исходными материалами служили: диоксид циркония с содержанием  $ZrO_2$  98,8 масс. % (ГОСТ 21907-76, ЦРО-1,24-495412) и углекислая соль стронция марки “ч.” с содержанием  $SrO$  не менее 99 масс. % (ТУ 6-09-01-207-74). Размеры частиц исходных порошков диоксида циркония составляли 1 – 3 мкм в основной массе, карбоната стронция – менее 1 мкм, в агрегатах – до 4 мкм. В связи с высокой дисперсностью порошков дополнительного измельчения не производили. Смеси гомогенизировали мокрым способом в полиэтиленовом барабане корундовыми шарами в течение 5 ч. Соотношение материал : шары : вода составляло 1:1:1. Полученный шликер сушили при температуре, не превышающей  $120^{\circ}C$ , до влажности 1 – 2 масс. %, после чего массу протирали через сито с величиной отверстий 1 мм. Из приготовленных шихт прессовали образцы в виде таблеток размером  $d=14$  мм,  $h=5$  мм

при давлении 100 МПа. Образцы обжигали на воздухе при температуре 1700°С в течение 2 ч в печи с нагревателями из хромита лантана. Температуру контролировали с помощью платино-платинородиевой термопары и по показаниям оптического пирометра. Состав образцов после термообработки оценивали с помощью рентгенофазового и петрографического анализов (таблица).

При содержании оксида стронция, равном 5 мол. %, фазовый состав образцов представлен моноклинным  $ZrO_2$  и  $SrZrO_3$  стехиометрического состава, который образуется в виде каемки по краям кристаллов и по периферии зерен диоксида циркония. При увеличении содержания оксида стронция до 38 мол. % фазовый состав не претерпевает изменений, меняется лишь количественное соотношение фаз.

Образцы составов 38 мол. % SrO + 62 мол. %  $ZrO_2$  и 77 мол. % SrO + 23 мол. %  $ZrO_2$  имели свойства, характерные для эвтектик, – большую однородность состава, мелкокристаллическое строение (размер кристаллов не более 3 мкм). Для образца состава 61 мол. % SrO + 39 мол. %  $ZrO_2$  характерных признаков эвтектики не обнаружено, отмечалась неоднородность фазового состава при размерах кристаллов от 3 до 6 мкм.

В большинстве спеков стехиометрического состава цирконата стронция ( $SrO/ZrO_2 = 1$ ) результаты петрографических и рентгенографических исследований совпадают, т. е. фиксируется цирконат стронция ромбической структуры с двойным лучепреломлением. Однако в некоторых образцах методом петрографии обнаружили преобладание оптически изотропных кристаллов, представляющих собой кубические твердые растворы на основе  $ZrO_2$ . При этом содержание цирконата стронция с ромбической структурой отмечали в пределах концентрации  $ZrO_2$  от 30 до 60 масс. %.

Рентгенофазовый анализ во всех случаях показывал пики, характерные для ромбического  $\text{SrZrO}_3$ , но смещенные в сторону увеличения межплоскостных расстояний.

**Результаты петрографического и рентгенофазового исследований образцов в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{SrO}$**

Заданный состав, мол. %		Фазовый состав	
SrO	ZrO <sub>2</sub>	1	2
5	95	ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.), SrZrO <sub>3</sub>	M – ZrO <sub>2</sub> , SrZrO <sub>3</sub>
20	80	ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.), SrZrO <sub>3</sub>	M – ZrO <sub>2</sub> , SrZrO <sub>3</sub>
30	70	SrZrO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)	SrZrO <sub>3</sub> , M – ZrO <sub>2</sub>
Эвтектика			
38	62	SrZrO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)	SrZrO <sub>3</sub> , M – ZrO <sub>2</sub>
SrZrO <sub>3</sub>			
50	50	SrZrO <sub>3</sub> *	SrZrO <sub>3</sub>
Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>			
57	43	SrZrO <sub>3</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub>	SrZrO <sub>3</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub>
Эвтектика			
61	39	Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)	Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)
Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub>			
66,67	33,33	Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)	Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> (МОНОКЛ.)
Эвтектика			
77	23	Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O,	Sr <sub>2</sub> ZrO <sub>4</sub> , Sr <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O,

*Примечание.* Фазы расположены в порядке уменьшения их количественного содержания.

\* Кроме SrZrO<sub>3</sub>, содержится кубический твердый раствор SrO в ZrO<sub>2</sub>.

1 – петрографический, 2 – рентгенофазовый анализы; M – монокл.

Для определения устойчивости кубического твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub> полученные спеки измельчали до размера частиц менее 60 мкм, прессовали образцы при давлении 100 МПа и вновь обжигали при 1700° С в течение 2 ч. Петрографический анализ повторно обожженных

спеков показал наличие в них 70 масс. %  $\text{SrZrO}_3$  стехиометрического состава ромбической сингонии с двойным лучепреломлением и ~ 30 масс. % кубического твердого раствора на основе диоксида циркония, что может свидетельствовать о продолжении процесса образования ромбического  $\text{SrZrO}_3$  через промежуточную фазу – кубические твердые растворы на основе  $\text{ZrO}_2$ .

Существующие расхождения результатов рентгенофазового и петрографического анализов, по-видимому, следует отнести за счет как весьма малого размера кристаллов образующихся фаз – кубического твердого раствора на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SrZrO}_3$ , так и вследствие их значительной разориентации и несовершенства кристаллической решетки.

Процесс твердофазного синтеза цирконатов стронция можно представить следующим, образом: благодаря преимущественно односторонней диффузии катионов стронция в решетку диоксида циркония образуются твердые растворы на основе  $\text{ZrO}_2$ , которые при соотношении  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2$ , близком единице, вследствие интенсивных диффузионных процессов становятся нестабильными. Это приводит к перестройке кристаллической решетки и образованию соединения  $\text{SrZrO}_3$  ромбической структуры. Поскольку концентрация  $\text{SrO}$  в  $\text{ZrO}_2$  при твердофазном синтезе меняется во времени и по сечению кристаллов  $\text{ZrO}_2$ , то существование метастабильных твердых растворов в области составов с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 = 1$  возможно [5] (это неоднократно подтверждалось петрографическим методом) с последующим переходом их в  $\text{SrZrO}_3$ .

Увеличение соотношения  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$  приводит к образованию в первую очередь  $\text{SrZrO}_3$ , а затем и более основных соединений цирконатов. Синтез соединения  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  в твердой фазе при данных



условиях термообработки сопровождался образованием кроме основного соединения соединений  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ .

Исследования образцов состава  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  также показали наличие соединения  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  в преобладающем количестве и соединений  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{SrZrO}_3$ . Соединения  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  имеют соответственно орторомбическую и тетрагональную структуры. При помощи петрографического анализа образцов составов  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  обнаружили зональный рост некоторых кристаллов, при этом центр образован соединением  $\text{SrZrO}_3$  стехиометрического состава с более высоким показателем преломления, при взаимодействии которого со  $\text{SrO}$  по краям кристалла образуются более основные соединения. Проведенные петрографические исследования образцов с различным соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2$  позволили предположить, что синтез соединений с общей формулой  $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  (где  $n = 2, 3, 4$ ) происходит через образование соединения  $\text{SrZrO}_3$ .

Для определения устойчивости соединений цирконатов стронция с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$  часть образцов после термообработки помещали в эксикатор, другую оставляли на воздухе в измельченном состоянии в течение суток, после чего с помощью рентгенофазового анализа изучали фазовый состав. В образцах с содержанием оксида стронция более 50 мол. % обнаружены пики, характерные для соединений  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ , при этом пики соединения  $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$  исчезали после их нахождения на воздухе. Это свидетельствует о неустойчивости соединения  $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ , что согласуется с данными [6]. Рентгенофазовый анализ образцов с содержанием оксида стронция более 50 мол. % кроме  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  показал наличие гидрокарбонатов стронция даже для образцов, находившихся в эксикаторе. Видимо, при данных условиях термообработки (охлаждение образцов вместе с печью) уже в процессе остывания печи происходит

частичный распад соединения  $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ , на  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrO}$ , который, взаимодействуя с водой и углекислым газом воздуха, приводит к образованию гидрокарбонатов стронция. Кроме того, возможно также, что образцы содержат свободный  $\text{SrO}$ , который способен гидратироваться.

В образцах, содержащих 61 мол. %  $\text{SrO}$  + 39 мол. %  $\text{ZrO}_2$  и 66,67 мол. %  $\text{SrO}$  + 33,33 мол. %  $\text{ZrO}_2$ , обнаружен свободный  $\text{ZrO}_2$  (монокл.). В [7] на основании реакций дефектообразования показано, что при соотношении  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$  усиливаются процессы фрагментарного спекания. При этом в одних областях образца образуются плотные зоны с крупными кристаллами, а в других – растут поры. В эти кристаллы при данном общем соотношении  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2$  в условиях термообработки не успевает продиффундировать количество оксида стронция, достаточное для стабилизации диоксида циркония в кубической фазе. В результате в образцах остается свободный моноклинный  $\text{ZrO}_2$ . В спеках эвтектического состава (77 мол. %  $\text{SrO}$  + 23 мол. %  $\text{ZrO}_2$ ) при большем соотношении  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2$  интенсивность диффузионных процессов усиливается и моноклинного  $\text{ZrO}_2$  не остается.

Соединения с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$  чувствительны к влаге. Спеки этих соединений, оставленные на воздухе, быстро гидратировались, что приводило к появлению трещин и в конечном итоге – к разрушению материала. Образцы составов с общей формулой  $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) после термообработки имели вишневый цвет, после нахождения на воздухе они светлели, и разрушенные образцы приобретали бледно-розовый цвет. Полное разрушение образцов наблюдалось через 7 – 10 сут.

Устойчивыми к гидратации и наиболее перспективными для использования являются цирконат стронция состава  $\text{SrZrO}_3$  с

температурой плавления  $(2646 \pm 20)^\circ \text{C}$  [2] и все образцы с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 < 1$ .

Авторы благодарят петрографа Ефимовскую Т. В. за проведенные петрографические исследования и ценные замечания.

## ВЫВОДЫ

Подтверждено существование в системе соединений  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  (где  $n = 2, 3, 4$ ) и эвтектик составов 38 мол. %  $\text{SrO}$  + 62 мол. %  $\text{ZrO}_2$  и 77 мол. %  $\text{SrO}$  + 23 мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Методом петрографии установлено, что образуется через метастабильные кубические твердые растворы на основе  $\text{ZrO}_2$ . Синтез соединений  $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) протекают за счет взаимодействия  $\text{SrZrO}_3$  с оксидом стронция.

Соединения  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ , в индивидуальном состоянии получить не удалось. Синтез этих соединений – процесс сложный, ступенчатый, требующий высоких температур и длительных выдержек. Образцы с соотношением  $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 > 1$  гидратируются на воздухе, что осложняет их практическое применение.

## Литература

1. *Mizuno M., Noguchi T., Hirochi T. et al.* Нагоя когё гидзюку сикэнсё хококу // Repts. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya. 1968. V. 17. № 12. P. 292 – 301.
2. *Noguchi T., Okubo M., Yonemochi O.* Reactions in the system  $\text{ZrO}_2 - \text{SrO}$  // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 4. P. 178 – 181.
3. *Okubo M., Yonemochi O.; Nakamura K. et al.* Нагоя когё гидзюку сикэнсё хококу // Repts Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya. 1975. V. 24. № 10. P. 264 – 269.
4. *Демидова Ж. Н., Полубояринов Д. Н.* К вопросу о синтезе цирконатов кальция, стронция и бария // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И Менделеева. 1969. Вып. 59. С. 153 – 155.
5. *Бойс Г. В., Гиндин Е. И., Михайлова Н. А. и др.* Взаимодействие

ZrO<sub>2</sub> с щелочно-земельными элементами // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Вып 12. № 3. С. 456 – 460.

6. *Cocco Antonio, Chiacigh Irene.* Il sistema SrO – ZrO<sub>2</sub> // An. Chem. 1965. V. 55. № 12. P. 1341 – 1349.

7. *Бакунов В. С., Беляков А. В., Джигайло Н. Т. и др.* О возможностях получения плотной керамики из цирконатов щелочно-земельных металлов при совмещении синтеза и спекания // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1983. Вып. 128. С. 67 – 71.

## **ВОСПОМИНАНИЯ БЛИЗКИХ И ДРУЗЕЙ**

**А. В. Беляков, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров**

**Самый эрудированный профессор на кафедре**

Когда я учился в МХТИ им. Д. И. Менделеева, то Р. Я. Попильского видел только издаleка. Внешность его была весьма запоминающейся, но лекции его я не слушал. Хотя я учился на кафедре керамики и закончил эту кафедру, но по специальности «Технология электровакуумных материалов и приборов». С Рафаилом Яковлевичем по учебным вопросам я столкнулся при поступлении в аспирантуру, причем по керамике. Мне пришлось сдавать экзамен ему и В. Л. Балкевичу. Перейдя, благодаря предложению Д. Н. Полубояринова, на керамику, за что очень ему признателен, я должен был сдавать экзамен по технологии керамики, причем сразу кандидатский, а не вступительный. Я все лето изучал керамику по учебникам, которые мне лично выдал Д. Н. Полубояринов. Разумеется, выучить все на отлично я не смог.

На два вопроса, которые касались физико–химических процессов спекания и полиморфизма в диоксиде циркония я ответил отлично, а по классификации магнийсодержащих огнеупоров ответ был не слишком хорош, тем более, на предыдущем фоне. Профессор Р. Я. Попильский мне очень понравился. Он заинтересованно задавал вопросы, искренне радовался правильным ответам и расстраивался не очень удачным. В этот момент в комнату стремительно ворвался Д. Н. Полубояринов и просто налетел на экзаменаторов с вопросом о том, как отвечает его будущий аспирант. В. Л. Балкевич тактично сделал паузу, а Р. Я. Попильский, как всегда, сказал правду, что на первые вопросы я ответил отлично, а вот с классификациями... Д.Н.Полубояринов не дал ему закончить: «Ну вот и хорошо, ставим отлично, а классификации он еще

успеет выучить». Должен признаться, что я до сих пор их наизусть не помню.

Д. Н. Полубояринов рассказывал мне о своей докторской диссертации по шлакоразъеданию, выполненной еще до Великой отечественной войны. Когда он выполнял научно–исследовательскую работу по шлакоустойчивости огнеупоров, то Рафаил Яковлевич, который был еще учился и подрабатывал на кафедре, влезал на свод горячей керосиновой печи с температурой внутри 1600 – 1700 С, внутри которой были наклонно установлены кирпичи из различных видов огнеупоров. Он сыпал на них через отверстие в печи порошок шлака. Шлак в печи плавился и взаимодействовал с огнеупорами. Рафаил Яковлевич уже тогда был достаточно упитанным, и Дмитрий Николаевич опасался, как бы он не провалился в печь.

Тема моей диссертационной работы была посвящена шлакоразъеданию плотной чистой керамики. Подобных диссертационных работ на кафедре не проводили со времен диссертации Дмитрия Николаевича Полубояринова, моего руководителя. Это создавало мне большие проблемы. Если для диссертаций по технологии новых видов керамики, которые преимущественно выполняли на кафедре, был выработан четкий план их выполнения, то для моей работы такого плана не было. На кафедре при Д. Н. Полубояринове царил обстановка доброжелательности и взаимопомощи. Любой аспирант мог обратиться к любому преподавателю и сотруднику кафедры с любой научной задачей и получить квалифицированную помощь. Особенно все ценили консультации Р. Я. Попильского за их фундаментальность.

У меня основная трудность была в том, что проблемами химической стойкости на кафедре никто не занимался. В помощи мне никто не отказывал, но помочь так, как это делали другим аспирантам,

занимающимся разработкой технологии керамики, они не могли. В ходе выполнения диссертации мне пришлось самому изготавливать плотные тигли из самых различных видов оксидной керамики. Вот в этой работе консультационная помощь всегда была неоценимой.

Вопросы по методикам и интерпретации результатов я мог эффективно обсуждать только с нашими признанными физико-химиками – В. С. Бакуновым и Р. Я. Попильским. Обсуждать с Рафаилом Яковлевичем научные проблемы было большим удовольствием. Его могучий интеллект и эрудиция позволяли обсуждать самые различные научные вопросы и оказывать существенную помощь собеседникам. Как и все, он предпочитал беседовать с эрудированными собеседниками. Я часто обсуждал с ним проблемы своей кандидатской диссертации. Хотя он откровенно предупреждал, что не очень силен в проблемах химической стойкости керамики, но никогда не отказывался их обсуждать. Мне это было очень полезно и доставляло большую пользу. Он прекрасно проверял и уточнял логику изложения и ее непротиворечивость физико-химическим основам.

На втором или третьем году аспирантуры я предложил В. С. Бакунову организовать неформальный семинар, на котором в непринужденной обстановке можно было бы обсуждать наиболее сложные научные проблемы, возникающие у аспирантов. В. С. Бакунов, которого справедливо считали, наряду с Р. Я. Попильским, наиболее знающим физико-химиком в области технологии керамики, горячо поддержал эту инициативу. Как отличный организатор, пользующийся большим научным авторитетом на кафедре, он сразу же организовал семинар в своей знаменитой комнате № 10 (десятке). На них приглашали всех аспирантов, молодых сотрудников и преподавателей. Темы предлагали все желающие. Семинары проходили после работы, и на них было очень интересно. Необычным было то, что выступающий не делал



доклад, в котором он бы навязывал слушателям свою точку зрения, а ставил проблему, которую уточнял в ходе обсуждения. Это сильно упрощало проведение семинаров и повышало их эффективность и полезность. Из профессоров на них чаще всего приходил Р. Я. Попильский. Плохо только было то, что Р. Я. Попильский злоупотреблял свободой семинара, первым брал слово и настолько основательно прорабатывал поставленную задачу, что говорить уже было не о чем. В. С. Бакунов быстро нашел противодействие и установил порядок, по которому сначала должны были высказываться аспиранты, и только потом он предоставлял слово преподавателям.

Правда, аспирантов сковывало то, что, вынося свои проблемы на семинар, они как бы показывают, что их руководители решить эти проблемы не могут. Пришлось В. С. Бакунову поговорить с руководителями и просить их присутствовать на семинарах, когда выступали их аспиранты или сотрудники.

Помню, как однажды на обсуждение проблемы ориентации кристаллов в  $\beta$ -глиноземе при формовании пробирки, поставленной Н. К. Кругловым, аспирантом Р. Я. Попильского, пришли Р. Я. Попильский и В. Л. Балкевич. Лично я тогда считал, что генерировать нестандартные идеи – привилегия молодых. С возрастом нестандартность мышления начинает подавляться знаниями. Каково же было мое изумление, когда не только Р. Я. Попильский, но и В. Л. Балкевич просто закидали всех оригинальными идеями.

Волею судеб, Р. Я. Попильскому приходилось читать лекции по оборудованию керамических заводов. Все предпочитали читать курсы по технологии, а курс по «Оборудованию заводов..» никто читать не хотел. Р. Я. Попильскому никак не удавалось получить курсы по технологии, хотя он все-таки включил в курс технологические процессы, которые он читал перед соответствующим оборудованием.

Лекции он читал блестяще. В день лекции он всегда приходил в праздничном костюме, белой рубашке и с галстуком. Перед лекцией он всегда за полчаса начинал настраиваться на лекцию, просматривал свои конспекты. Текст лекций был точно выверен по времени. Никаких лирических отступлений, шуток или анекдотов он не допускал. Единственной, но решающей проблемой было то, что «Оборудование заводов...» тогда читали параллельно с курсом Технологии керамики. Лекции Р. Я. Попильского были лекциями профессионала и для профессионалов, что, к сожалению, встречается в вузах достаточно часто. Когда такие лекции читают на курсах повышения квалификации, то подготовленные слушатели их прекрасно понимают и справедливо восторгаются их качеством. Студенты, большинство которых традиционно составляли девушки, с большим трудом воспринимали курс. У них отсутствовала мотивация к восприятию материала. Без знания технологии им было сложно понять, зачем это оборудование нужно. Когда в 90-х годах прошлого века после перехода на обучение 5,5 лет удалось перейти на чтение лекций по «Оборудованию...» после того, как студенты прослушали курс по «Технологии...» и сдали экзамен, ситуация кардинально изменилась. В курсе «Технология...» студентам называли оборудование, которое используется в технологических переделах. В курсе «Оборудованию...» они слышали уже знакомые названия машин и понимали, зачем они необходимы.

Мне повезло. Когда я стал ассистентом, меня назначили помощником к профессору Р. Я. Попильскому, чтобы я постепенно готовился к чтению лекций. Сначала несколько лет я ходил на лекции Р. Я. Попильского, носил проектор и показывал слайды с различными типами оборудования, которые сопровождали лекции. У меня была прекрасная возможность наблюдать, как студенты воспринимают материал и насколько они его понимают. Вместе с Рафаилом

Яковлевичем я принимал экзамены и мог убедиться в результатах усвоения прослушанного курса. Р. Я. Попильский был принципиальным человеком и при полном отсутствии знаний вынужден был ставить двойки, хотя и очень расстраивался при этом. Искренне удивляясь абсолютно неверному ответу, он начинал привставать и даже подпрыгивать с кресла или стула.

Р. Я. Попильский давал мне возможность читать отдельные пробные лекции, на которых сидел и скрупулезно записывал мои огрехи. После лекции был очень подробный «разбор полетов». Рафаил Яковлевич замечал все оговорки и неточности и говорил, как бы надо было это изложить. Это была очень строгая, но исключительно полезная школа.

Все, кто знал Р. Я. Попильского, отмечали, что во время заседаний он обычно начинал дремать. В конце заседания он как бы просыпался, поднимал голову и задавал настолько точные вопросы, что они вызывали восхищение у присутствующих и часто ставили в тупик выступающих. Его вопросов очень опасались студенты на защитах дипломов и соискатели ученых степеней во время их защиты.

Существует три версии, объясняющие его такое поведение. Первая и наиболее распространенная говорит о том, что он не спал, а только дремал. При этом его могучий мозг продолжал воспринимать и перерабатывать внешнюю информацию. Вторая говорит о том, что он все-таки спал, но перед выступлениями всегда подходил и внимательно изучал плакаты. Его интеллект позволял мгновенно оценить работу и составить вопросы, которые он и задавал, когда просыпался. Третья версия объединяет две первые. Она говорит о том, что он действительно засыпал, но на короткие моменты, а его ум позволял ему так перерабатывать информацию, что создавалась целостная картина излагаемого.

И. Я. Гузман на своем 90-летию 9 июня 2011 г., узнав о предстоящем в 2012 году 100-летию со дня рождения Р. Я. Попильского, рассказал одну кафедральную байку. На кафедре керамики работала Е. В. Миролубова. Ей было уже около 30 лет, и ее родители хотели выдать ее замуж за достойного человека. С этой целью они пригласили к себе домой на ужин тогда еще молодого, холостого, очень умного и перспективного Р. Я. Попильского. Однако во время ужина и пустых светских разговоров Рафаил Яковлевич, как обычно, задремал. Это так возмутило родителей Е. В. Миролубовой, что они сразу вычеркнули его из списка потенциальных претендентов на руку их дочери.

Когда после Великой Отечественной войны и демобилизации Рафаил Яковлевич появился на кафедре, то его не узнали, такой он был худой и стройный.

Несмотря на свою полноту, Р. Я. Попильский даже в преклонном возрасте занимался спортом. В 70-е годы 20 века профком сотрудников арендовал бассейн издательства «Правда». Он находился неподалеку от института, а сотрудники за небольшие деньги могли получить абонемент на посещение бассейна. Рафаил Яковлевич тоже приобретал абонементы и, как рассказывал мне плававший там профессор (тогда еще доцент) А. П. Тихонов, весь выделяемый час без остановки плавал взад-вперед по дорожке бассейна. А. П. Тихонов сам хорошо плавал, но даже он плавать в таком ритме не мог.

Поскольку в 70-е годы Рафаил Яковлевич жил недалеко от института (между станциями метро Белорусская и Динамо), то очень часто ездил на работу и с работы на такси. Тогда профессора вполне могли это себе позволить. Их зарплата составляла около 500 руб., а километр на такси – 10 копеек. До его дома было не более 3 км.

Смерть Р. Я. Попильского во время операции была для кафедры большой неожиданностью и огромной потерей. Его хоронили на

кладбище при Даниловском монастыре. От ворот весьма тяжелый гроб надо было нести. Возникла какая-то заминка. И тогда В. С. Бакунов крикнул: «Мужики, неужто мы не донесем своего учителя?». Все в едином порыве облепили гроб и понесли его.

Как то в беседе со мной Р. Я. Попильский сказал, что, пожалуй, ему надо было стать математиком. Он всегда ее любил, в его книгах по прессованию и статьях много формул. По его мнению, в математике он добился бы значительно большего. Это вполне возможно. В технологии керамики он успел использовать только небольшую часть своих могучих способностей. Он никогда никому не отказывал в помощи, но перечень задач и проблем, которые перед ним ставили и которые он легко решал, был намного меньше уровня его способностей. Но и то, что он все-таки успел сделать, делает его великим керамиком и прославляет нашу кафедру.

**И. Я. Гузман, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров**

### **РАФАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ ПОПИЛЬСКИЙ**

Р. Я. Попильский родился в 1912 году в Смоленске в семье служащих. Он рано, в 18-летнем возрасте, начал трудовую деятельность в качестве препаратора, затем лаборанта Всесоюзного научно-исследовательского института строительных материалов, из которого в 1933 году выделился Всесоюзный институт огнеупоров.

В МХТИ Р. Я. Попильский поступил в 1935 году в возрасте 23 лет, имея за плечами большой жизненный и производственный опыт в области силикатных, в том числе огнеупорных материалов, работая вместе и под руководством Дмитрия Николаевича Полубояринова.

Автор настоящего очерка хорошо помнит Попильского-студента, который выделялся не только своим «преклонным» возрастом, но и своей внешностью. Уже тогда он явно имел излишнюю массу, был лысоват, на его огромной мудрой голове красовался лишь пучок светлых волос, его добродушная физиономия всегда улыбалась. Он блестяще учился, обладал феноменальной памятью, замечательно увлеченно играл в шахматы, участвуя в различных турнирах. Он отличался добродушием, охотно помогал в учебе товарищам и пользовался уважением всех окружающих.

В 1940 году Р. Я. Попильский окончил МХТИ и в течение двух последующих лет работал на инженерных должностях в стекольной промышленности вплоть до призыва в Красную Армию в 1942 году. До конца войны он, как уже указывалось, находился в действующей армии, участвовал в боях с немецко-фашистскими захватчиками.

В 1946 году Р. Я. Попильский был приглашен для работы на кафедру керамики, и с тех пор вся его последующая жизнь и

деятельность связана с МХТИ им. Д. И. Менделеева, где он прошел путь от младшего научного сотрудника до профессора, доктора технических наук. Почти 40 лет Рафаил Яковлевич успешно сочетал научную работу с педагогической. Под его руководством подготовлено более 200 инженеров и 20 кандидатов наук. Он опубликовал около 200 работ, в том числе ряд монографий и учебников. Он является одним из авторов основного учебника и практикума по курсу «Химическая технология керамики и огнеупоров». Две его монографии по прессованию порошковых керамических масс, в которых проанализирован и обобщен мировой опыт этого технологического процесса, широко известны научным сотрудникам и инженерам керамической промышленности.

Большая научная эрудиция, широта взглядов, глубокое проникновение в физико-химическую суть научных проблем, безошибочный выбор объектов и методов исследования, образцовая научная добросовестность, настойчивость в поиске научных истин, ясность и точность их изложения – вот характерные черты Рафаила Яковлевича.

Одаренность, высокую образованность и культуру, подлинную интеллигентность Рафаил Яковлевич сочетал с неустанным трудом, активной жизненной позицией, показывал достойный пример служения науке. Можно с полной достоверностью утверждать, что Р. Я. Попильский был одним из самых теоретически подготовленных ученых-силикатчиков своего времени в нашей стране.

Научной общественности и инженерно-техническим работникам известны основополагающие труды Р. Я. Попильского в области технологии керамики и огнеупоров – высокоглиноземистых, кремнеземистых, оксидных и других материалов, исследования по процессам прессования и спекания.

Человек высокой порядочности и доброй воли, Рафаил Яковлевич щедро передавал свои глубокие знания своим ученикам и коллегам по работе. Для него характерна исключительная добросовестность и заинтересованность при чтении и оценке чужих работ. При этом доброжелательность сочеталась с высокой взыскательностью и принципиальностью. Все без исключения сотрудники кафедры в разные времена пользовались его полезными советами и помощью в работе. Никто не умел так смотреть в корень проблемы, как он. Р. Я. Попильский активно участвовал в общественной работе, избирался членом местного комитета института в течение многих лет плодотворно работал в редакционных коллегиях журналов «Огнеупоры» и «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», являлся членом Ученого совета МХТИ и НИИСтройкерамики.

Характеристика Рафаила Яковлевича Попильского была бы неполной без оценки некоторых особенностей его облика и характера.

Он, как и в молодости, остался таким же толстым и неповоротливым, совершенно не умел работать руками и лично проводить эксперименты, которые ему лучше было не поручать. Обладал замечательной способностью дремать на всяких заседаниях, но делал это так чутко, что немедленно чувствовал фальшь или неточность в высказываниях выступающего и включался в дискуссию, попадая точно в суть обсуждаемой проблемы. Если он считал себя правым в научной дискуссии, то был тверд как скала и упорен в отстаивании своих взглядов.

Он очень не терпел халтуры в научной работе, труды его учеников, в частности диссертации аспирантов, всегда отличались глубиной и высоким качеством, а не внешней «красивостью», как иногда бывало. Это ему принадлежит выражение



«оптиковтирательство», когда пытались заменить глубину анализа красивыми картинками и графиками.

Будучи по-настоящему очень добрым человеком, он не был добреньким, когда оценивал знания студентов и вполне мог поставить неудовлетворительную оценку за плохие халтурные знания. Ему было присуще чувство юмора, понимал шутки и ценил их, сам мог шутить. Однажды он одной студентке поставил три балла, добавив, что все же надо было поставить «двойку». Кто-то заметил, что, вероятно, она была очень красивая. Рафаил Яковлевич бурно замахал руками: «Что вы, что вы, напротив. Она была такая противная, что мне больше не захотелось с ней встречаться».

Каждая встреча с Рафаилом Яковлевичем коллег по работе и всех, кто с ним соприкасался, доставляла не только радость общения, но рождала часто новые идеи. Умение найти в чужих трудах и в облике каждого человека хорошее, отзывчивость, добрый юмор и истинная скромность снискали Рафаилу Яковлевичу любовь товарищей и глубокое уважение всего коллектива факультета и института.

**Ф. А. Акопов, ведущий научный сотрудник Объединенного  
института высоких температур Российской академии наук**

### **Заметки о Рафаиле Яковлевиче Попильском**

Предваряя свои заметки о Рафаиле Яковлевиче Попильском, хочу высказать мнение, что современная направленность работ кафедры, подготовка молодых специалистов во многом определяется теми основополагающими работами, которые проводились под руководством заведующего кафедрой, профессора Д. Н. Полубояринова в 60-е годы коллективом преподавателей: доцентами Р. Я. Попильским, В. Л. Балкевичем, Г. П. Каллигой и др.

Рафаил Яковлевич был кабинетного типа ученый. Яркий пример этому его докторская диссертация. Экспериментальная часть ее – кандидатская диссертация его аспиранта Ф. В. Кондрашова, но он сумел также обобщить и представить на высоком научном уровне работы сотрудников Украинского научно-исследовательского института огнеупоров. Перед защитой он очень переживал, как воспримут его работу в Харькове, но, к чести ученых Украинского НИИО от института пришел положительный, даже хвалебный отзыв.

В любой работе он находил изюминку, из-за которой она становилась ценной. В качестве примера приведу мое сотрудничество с Рафаилом Яковлевичем по в общем-то рядовой хоздоговорной работе с Подольским заводом огнеупорных изделий, которой он занялся после гибели Георгия Перикловича Каллиги в конце декабря 1969 года. Речь шла об оптимизации технологии изготовления диоксидциркониевой керамики из электроплавленного стабилизированного материала. Я тоже был привлечен к этой работе. При обсуждении плана работы Рафаил Яковлевич предложил несколько расширить технологическую часть и подготовить тонкодисперсные массы с добавлением 40 % моноклинного

ZrO<sub>2</sub>, при этом сказав, что, по его мнению, это должно увеличить термостойкость изделий – тиглей с нулевой открытой пористостью. Так все и получилось – тигли без добавки моноклинного диоксида циркония или с содержанием 10 % последнего выдерживали несколько воздушных теплосмен, а с содержанием 25 и 40 % моноклинной фазы в исходном материале – более 50 теплосмен. Рентгенография определила, как мы тогда выражались, «разупорядоченную кубическую структуру». А через несколько лет (в 1976 году), в «Nature» появилась знаменитая статья «Ceramic steel», положившая начало работам по керамике из частично-стабилизированного диоксида циркония. Что это в 1965 году было? Интуиция? Возможно.

Высокие профессиональные качества Рафаила Яковлевича, его ум, эрудицию признавали не только на нашей кафедре.

На кафедре общей химической технологии силикатов во второй половине 60-х был аспирант египтянин. Он был ярким антисемитом и не скрывал этого. Его диссертационная работа была связана с изучением возможности изготовления магнезитовых огнеупоров из местного, египетского сырья. Так он регулярно с поклонами приходил консультироваться у Рафаила Яковлевича по тематике, в общем далекой для Попильского. Когда я поддел египтянина, что несмотря на свой антисемитизм он консультируется у еврея, тот, смутившись, ответил, что профессор очень умный и знающий человек и он без него многого не смог бы сделать.

Давно уже стало легендой, как Рафаил Яковлевич дремал на защитах диссертаций и затем, проснувшись, задавал точные вопросы, касающиеся сути работы. А все просто объяснялось. До защиты он внимательно изучал развешенные плакаты (в те годы еще не использовали аудио- и видеотехнику на защитах), ему было все ясно, и доклад он не слушал.

Кстати, дремал он не только на защитах. Так уж получилось, что в 1965 - 66 годах мы сидели в одной комнате, и я неоднократно наблюдал, как, работая над своей докторской диссертацией, он на несколько минут отключался, а затем посвежевший продолжал трудиться.

Внешне немногословный, он иногда говорил надолго запоминающиеся фразы. Например, на одном из заседаний кафедры, посвященном работе аспирантов. Когда критиковали одну аспирантку за задержку публикаций, вдруг сказал: «Красота дело наживное, а умение читать и писать дается от Бога».

К своим профессиональным обязанностям как преподавателя он относился с высокой ответственностью, даже если тематика лекции напрямую не затрагивала его научных интересов. Так, в конце 50-х – начале 60-х годов он читал курс лекций «Машины и оборудование керамических заводов», и студенты, прослушав его курс, хорошо ориентировались в технологических возможностях того или иного оборудования, что впоследствии помогало в практической работе на производстве и исследовательских учреждениях.

Рафаил Яковлевич так же внимательно относился и к своим аспирантам.

**Т. Ф. Баранова, старший научный сотрудник «НПЦ газотурбостроения «Салют»**

**Вспоминая профессора Рафаила Яковлевича Попильского...**

В сентябре 1968 года я поступила в аспирантуру кафедры химической технологии и керамики и огнеупоров МХТИ им. Д. И. Менделеева. Экзамены по философии и иностранному языку у меня были сданы заранее, а после сдачи экзамена по спецпредмету меня интересовал только один вопрос: «Кто будет руководителем моей диссертации?»

Руководителем был назначен профессор доктор технических наук Рафаил Яковлевич Попильский, «мозговой центр кафедры», как мне сообщили потом с завистью другие аспиранты. Занимаясь научной работой под руководством профессора, я убедилась в справедливости прозвища данного ему коллегами. Рафаил Яковлевич Попильский – ученый, личность большого научного дара и из «профессоров-тяжеловесов» он был самым тяжелым «тяжеловесом» и в научных спорах практически всегда было последнее слово за ним.

В период моей учебы с ноября 1968 по май 1972 года тематика аспирантских работ была очень разнообразна. Проводились исследования по синтезу материалов из SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, по применению высоких давлений прессования как для крупнозернистых, так и для мелкодисперсных керамических порошков; по получению керамических материалов из особо чистых оксидов (CaO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.), которые были востребованы в то время в науке и производстве. Часть работ выполнялась по заданию организаций, связанных как с огнеупорными заводами, так и с «закрытыми» научно-техническими предприятиями. Аспиранты оставались часто в ночное время проводить обжиг своих образцов (часто до T = 2000 °C).

В общем, кафедра бурлила и кипела. И во всей этой кипучей работе находилось место знаниям Р. Я. Попильского практически по любой проблеме в свете ее теоретического объяснения и механизма решения. Он пользовался большим уважением у студентов, у аспирантов и не только нашей кафедры, а также у работников других подразделений. Я неоднократно была свидетелем встреч-бесед разных аспирантов с Р. Я. Попильским по результатам экспериментов их работ. Иногда в ходе беседы формировалась совсем другая постановка их экспериментов.

Чаще беседы касались научной интерпретации механизма синтеза материала и формирования его специфических свойств под действием тех или иных технологических параметров изготовления полученной керамики. А ведь это были основные проблемы аспирантов в материаловедческих работах. Как говорил всеми уважаемый профессор Дмитрий Николаевич Полубояринов: «Мало сделать большой объем экспериментов и получить ворох данных по изучаемой проблеме. Главное – переработать их в научный труд, объяснив и разъяснив новые полученные результаты». Я заметила, что при обсуждении вопросов от сотрудников с других кафедр, не касающихся чистой керамической науки, Рафаил Яковлевич начинал разговор словами «Я, конечно, не специалист по данной проблеме, но те знания, которые я имею, позволяют посмотреть на проблему вот под таким-то углом и даже изменить постановку самого вопроса и...». По мере изложения доводов профессора проблема представлялась полностью ясной и кратко сформулированной. В глазах слушателей отражались сначала внимание, потом удивление, потом изумление, а затем с радостью в глазах они благодарили профессора и говорили, что свет в конце тоннеля их проблемы появился. И это не красивые слова, а факт.

Объем теоретических и технологических знаний д.т.н. профессора Р. Я. Попильского иногда трудно поддается восприятию. Вот некоторые из многообразия вопросов, которые он решал в то время. Редактировал для публикации рукописи своего бывшего аспиранта к.т.н. Ю. Е. Пивинского по кварцевой керамике. Его аспирантка-заочница занималась изучением кварцевой керамики, другие аспиранты и студенты под его руководством выполняли исследования по получению плотных керамических материалов из редко применяемых оксидов кальция, скандия, лантана, циркония и изучали их технические свойства, в т. ч. электропроводность и металлоустойчивость.

Пути решения этих проблем были различны: как применение высоких температур при спекании, так и применение высоких давлений при обычном процессе гидравлического прессования (например, для высокодисперсных порошков СаО – 1000 МПа). Р. Я. Попильским с аспирантом Н. К. Кругловым была разработана пресс-форма со специфической матрицей («раскрывающаяся матрица»), позволяющей убирать силы трения между спрессованным образцом и пуансоном на стадии выпрессовки и получать бездефектные заготовки при высоких давлениях. Тогда это было прорывом в технологии получения плотной керамики из тонкодисперсных порошков.

Особое внимание Рафаил Яковлевич уделял изучению керамики из порошков оксидов, полученных методом химического соосаждения из растворов солей с последующей прокалкой. В моей диссертационной работе – это материал твердого электролита СаО – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Надо сказать, что профессор Р. Я. Попильский и доцент Е. С. Лукин (в настоящее время профессор) в то время заложили научные основы технологии получения керамических материалов из особо чистых оксидов СаО, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Профессор Р. Я. Попильский рецензировал докторскую диссертацию ленинградского исследователя по теории спекания керамики, не прошедшего аттестацию в ВАКе. Как говорил сам Рафаил Яковлевич, такая работа требовала как стратегического, так и тактического подхода: подтвердить новизну результатов соискателя (а чаще сформулировать ее заново) при согласии с замечаниями оппонентов ВАКа. Через определенное время стало известно о присуждении докторской степени соискателю, а потом и об использовании некоторых выводов указанной диссертации в работе аспиранта нашей кафедры по исследованию отдельных аспектов спекаемости корундовой керамики.

Я благодарна профессору Р. Я. Попильскому за научную помощь и просто за человеческое терпение в проводимых мною исследованиях в моей диссертации по разработке керамических материалов из «экзотических оксидов» СаО и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти оксиды нами были названы «экзотическими» из-за их очень высокой гидратируемости, особенно оксида лантана. Те трудности, с которыми мы столкнулись можно описать с юмором, особенно процесс прессования.

Отпрессовав свой первый образец из La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, я положила его на рабочий стол, стоявший сзади меня, и повернувшись опять к прессу, спрессовала второй образец. Когда я клала второй образец на стол, то я увидела, что на месте первого образца лежит кучка порошка. Стала наблюдать за вторым образцом: он в течение одной минуты распух и превратился в порошок. Посмотрев на горки порошка вместо образцов, я с расширенными глазами побежала к своему руководителю. Рафаил Яковлевич меня внимательно выслушал и сказал, что о гидратационной способности La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> он знал, но такой экзотики не предполагал и теперь вся надежда на мой «живот». Мои глаза расширились еще больше. Он улыбнулся и пояснил, что все результаты своей диссертационной



работы я выношу на животе в стеклянном сосуде (эксикаторе). Так и случилось. Все три года мой маршрут: 2-й этаж (мой рабочий стол) – подвал (пресс) – антресоли (обжиг) и обратно ежедневно совершался с эксикатором на животе. Скажу, нам удалось резко снизить гидратируемость полученных материалов, однако длительно хранить их без применения особых условий хранения было невозможно.

Но эти трудности были только начальными. Главная трудность была впереди, при обжиге образцов при  $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем, которую только что в то время отремонтировали работники кафедры под руководством Е. С. Лукина. Ночью при температуре  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  вакуум полностью упал, а наутро увидели сгоревший нагреватель и оплавившиеся образцы СаО, которые прореагировали с молибденовой подвеской. Печь требовала нового недельного ремонта. Мне от работников кафедры досталось по полной программе.

Вопрос об обжиге оксидов кальция и лантана стал кардинальным, а Рафаил Яковлевич сказал, что вот только теперь настало время настоящей работы по теме диссертации, и посоветовал срочно найти литературу о металлоустойчивости оксида кальция; о металлах, которые поглощают пары других веществ в вакууме. Литературы было мало, но некоторые данные по танталу указывали на возможность его применения. По просьбе профессора Рафаила Яковлевича танталовую ленту для экрана при обжиге моих материалов достал мой предшественник: аспирант И. Я. Демонис, только что защитивший диссертацию по  $\text{ZrO}_2$  под руководством профессора Попильского. Профессор часто рекомендовал составлять сначала мысленный эксперимент и результаты настоящего эксперимента обрабатывать сразу. А вот выводы не спешить делать, т. к. надо накопить результаты.

Особо значима была помощь профессора при обработке всего наработанного экспериментального архива, на основе которого писались статьи, доклады и сама диссертация. Главное его требование к научным трудам была краткость и ясность изложения. Правда, к моему сожалению, при таком кратком изложении у меня получилась одна статья, в то время как у другого автора по той же технологии получения оксидного материала, но с меньшим объемом данных получилось две статьи. Профессор утешил меня достаточно строгим ответом: «Тамара, оставлю ли я 100 или 101 статью после себя – мне все равно, а вот отсутствие или присутствие в моей статье воздушно-водных ручьев из слов мне не безразлично». Эти слова профессора особенно помогали мне при написании диссертации, отдельные главы которой профессор требовал неоднократно пересматривать и перерабатывать, пока не были сформулированы три основных части, достойные для публикации. Впоследствии именно их называл «изюминками» и рекомендовал особенно подчеркнуть на защите диссертации оппонент из ФЭИ г. Обнинска.

После аспирантуры я была приглашена в ОНПО «Технология» г. Обнинска, где занималась разработкой технологии изготовления плавильных тиглей методом гидростатического и квазистатического прессования. На специально разработанных при участии Н. К. Круглова прессформах многие задачи были решены. Приятно вспомнить, что на мой доклад по этой тематике на одной из всесоюзных конференций того времени положительную рецензию дал и сам Р. Я. Попильский. Необходимо сказать, что фундаментом для решения вопросов по проблеме прессования тиглей, стала книга Р. Я. Попильского и Ф. В. Кондрашова «Прессование керамических порошков». С ней пришлось познакомиться основательно. Интересно отметить, что изостатический метод прессования плавильных тиглей получил дальнейшее развитие в

научных исследованиях и в производстве фирмы «Бакор» под руководством д.т.н. Б. Л. Красного.

Потом, работая на московском машиностроительном предприятии «Салют», мне пришлось заниматься технологией и производством плавильных тиглей для плавки жаропрочных сплавов, вопросами применения и испытания многих видов корундовых изоляторов в технических установках, в частности, в установке «Газостат». На этапе взаимодействия с другими предприятиями, выпускающими корундовые изоляторы, я познакомилась с соавтором Р. Я. Попильского по получению впервые в СССР прозрачной корундовой керамики «Поликор». Бывший его аспирант В. В. Безлепкин теперь заместитель Генерального директора фирмы ОАО «Поликор», где и производятся в настоящее время знаменитые прозрачные керамические подложки для нужд электронной промышленности.

Все приведенное выше констатирует, что знания профессора, д.т.н. Рафаила Яковлевича Попильского, вложенные в отечественную науку о керамике нашли и находят свое применение в отечественном производстве керамики и огнеупоров, а его книга о прессовании керамических порошков всегда востребована у студентов, аспирантов, научных работников и у инженеров.

Радость от общения с Рафаилом Яковлевичем приносили и беседы на простые житейские темы. Вспоминается встреча на общем празднике в ресторане «Новый Арбат» по случаю 50-летия факультета ХТС. Я уже работала начальником сектора в НИИ г. Обнинска, а Рафаил Яковлевич приехал тогда с курорта «Паланга». На мой вопрос, как отдыхалось, ответил: «Хорошо, но осталось ощущение, что людям его возраста (70 лет) лучше отдыхать в краях проживания и ходить в бассейн». Я его поддержала словами моего отца, который был того же мнения и уехал с южного курорта раньше времени, чем полагалось по путевке. Потом мы

разговаривали о его дочери и о моей лаборантке, у которых были одинаковые проблемы со здоровьем Он, рассказывая о семье дочери, уделял внимание её мужу, его работе в МГУ им. М. В. Ломоносова, в том числе и над докторской диссертацией. С наслаждением рассказывал о плавании в бассейне «Москва», куда регулярно ходил.

Следует напомнить, что Б. И. Поляк озвучил цепочку имен-знамен: Д. И. Менделеев – знамя химической науки, Д. Н. Полубояринов – знамя русской керамической школы, А. С. Власов – знамя родной менделеевской кафедры керамики огнеупоров. Я осмелюсь добавить и высказать мнение, что в ряду имен-знамен родной кафедры для меня первым стоит Р. Я. Попильский.

Многие ученики Р. Я. Попильского занимают высокие должности на предприятиях, занимающихся производством керамических изделий или их службой. Например, д. т. н. профессор Ю. Е. Пивинский – создатель целой серии материалов и изделий из кварцевой керамики, работающих, в том числе, и на оборону нашей страны. А его технология изготовления кварцевых изделий на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий внедрена на крупном огнеупорном предприятии ОАО «Первоуральский динасовый завод».

К. т. н. И. Я. Демонис – заместитель Генерального директора ГНЦ РФ «ВИАМ». Керамические материалы, в разработке которых он принимал участие, работают на многих авиационных заводах при литье по выплавляемым моделям деталей из жаропрочных сплавов. В течение последних 15 лет и я внесла свой скромный вклад в совершенствование производства и эксплуатационных характеристик керамических тиглей для плавки жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Я и сейчас благодарю судьбу, что наставником на пути освоения науки о керамике у меня был доктор технических наук профессор

кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров» МХТИ им.  
Д.И. Менделеева ПОПИЛЬСКИЙ РАФАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ.

С памятью о нем Тамара Баранова. 2012 год.

**Ж. Н. Демидова, аспирантка кафедры химической технологии керамики и огнеупоров (1966 – 1969 гг.)**

**Воспоминания о Рафаиле Яковлевиче Попильском**

*Конференция аспирантов в Малом зале МХТИ (РХТУ)*

*(1968 – 1969 гг.)*

Проходила научно-техническая конференция аспирантов 3-го года обучения в Малом зале МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Выступает аспирантка Рафаила Яковлевича Попильского Лариса Николаевна Попова с докладом по синтезу и спеканию диоксида циркония с добавками, в том числе оксида скандия.

Были вопросы, были и ответы аспирантки. После выступления Л. Н. Поповой на трибуну вышел Рафаил Яковлевич и достаточно подробно остановился на научной стороне представленной работы.

Вслед за Л. Н. Поповой выступала я, аспирантка Д. Н. Полубояринова, по синтезу и спеканию высокоогнеупорной керамики на основе цирконатов кальция и стронция. Были вопросы. Я отвечала. Особенно выделялся вопросами профессор Николай Михеевич Павлушкин.

После окончания конференции Д. Н. Полубояринов пригласил меня в кабинет: «Зайдите!» Захожу. Дмитрий Николаевич говорит: «Садитесь. Молодец! Вы достойно отвечали Павлухе!»

Я в свою очередь обиженно сказала, что «Дмитрий Николаевич, Вы ничего не сказали на конференции, а вот Рафаил Яковлевич вышел и прекрасно говорил в защиту работы Ларисы Николаевны!»

Последовал незамедлительный ответ Дмитрия Николаевича: «Ну, Жанна, ведь у Рафаила Яковлевича недержание речи!»

*Встреча с Р. Я. Попильским в г. Семилуки на огнеупорном заводе  
(1970 – 80-е гг.)*

Встреча с Р. Я. Попильским в г. Семилуки на огнеупорном заводе произошла неожиданно и приятно. Он приехал к студентам, проходящим на заводе практику, а я была в командировке как сотрудница Всесоюзного института огнеупоров (уже после окончания аспирантуры и защиты диссертации).

Заводская гостиница в г. Семилуки была достаточно скромной (если кто там бывал, то знает), и Рафаил Яковлевич пригласил меня вечером попить чая у него. И рассказал он мне за чаепитием об освоении нового процесса полусухого прессования в 30-е годы на Семилукском огнеупорном заводе. Освоение процесса проходило в летние месяцы под руководством Д. Н. Полубояринова, который был в Семилуках наездами. Если кто бывал в Семилуках, то помнит, что город и завод расположены на крутом берегу Дона, где раньше (и сейчас) находилась прекрасная лодочная станция. И вот Дмитрий Николаевич уезжает, а «Мы сразу на Дон, и необыкновенно отдыхали и купались», – рассказывал Рафаил Яковлевич. Он мне всегда казался закрытым, замкнутым, но здесь Рафаил Яковлевич как человек раскрылся с какой-то другой стороны.

**И. М. Демонис, заместитель генерального директора по научной работе ФГУП «ВИАМ»**

**Р. Я. Попильский – мой главный наставник в науке**

О том, что на кафедре керамики работает один из самых талантливых ученых – Р. Я. Попильский, я узнал на втором курсе. На четвертом курсе в 1958 году у меня была возможность непосредственно с ним познакомиться и сразу же ощутить его доброе и уважительное отношение к нам студентам. Р. Я. Попильский был руководителем производственной практики нашей группы в г. Семилуки на огнеупорном заводе. Во-первых, он проявил недюжие способности, чтобы всех нас устроить на рабочие места с хорошей по тем временам заработной платой, так как этот завод выполнял экспортный заказ для металлургического завода в г. Бхилаи (Индия). Нас сразу же предупредили, что работать будем в три смены, мы дали согласие, а Рафаил Яковлевич сумел убедить руководителей завода, чтобы они предоставили нам хорошие жилищные условия. Ещё нас удивило, что в очень жаркое время Р. Я. Попильский очень подробно и доходчиво рассказывал и демонстрировал работу всех агрегатов по подготовке многошамотных составов, прессового и печного оборудования. Мы едва поспевали за ним, поднимаясь и затем спускаясь по многоэтажным заводским корпусам. На некоторое время он покинул нас, а в конце практики приехал принимать зачеты. Мы все это время работали в полную силу, а затем отдыхали, чтобы восстановиться, т. е. никакие книги по технологии огнеупоров не читали. Для зачета с отличной оценкой нам хватило знаний, которые мы получили от нашего руководителя во время знакомства с производством.

Работая в ВИАМ, я продолжал поддерживать связь с нашей кафедрой и узнал, что Р. Я. Попильский перешел на работу в НИИЭС. В



это время специальная керамика получила большое развитие. За рубежом создали прозрачную корундовую керамику (пиролюкс) и перед всеми керамиками страны была поставлена задача - создать отечественный аналог. Первым, кто создал этот материал, был Рафаил Яковлевич Попильский, работая в НИИЭС. Мы, сотрудники ВИАМ, выпускники кафедры, очень гордились успехами Р. Я. Попильского, а затем, после консультаций с ним, создали нашу виамовскую прозрачную корундовую керамику КС-37.

В середине 1963 году волей судеб я поступил в очную аспирантуру на нашу кафедру. В это время Р. Я. Попильский возобновил работу на кафедре, и все аспиранты стремились попасть к Рафаилу Яковлевичу, так это гарантировало 100% успешное выполнение диссертационной работы. Он в это время работал в области керамических материалов на основе оксидов алюминия, магния, церия, а также шпинелей. У него были очень сильные аспиранты: Инна Галкина, Феликс Акопов, Инна Раскина и др.

Хочу отметить, что, благодаря правильной кадровой политики нашего заведующего кафедрой Дмитрия Николаевича Полубояринова, на кафедре работало много молодых и талантливых выпускников: А. С. Власов, Е. С. Лукин, Б. С. Скидан, Н. Т. Андрианов и другие. Все мы неоднократно приходили за советами к Р. Я. Попильскому, и никогда он не отказывался помочь в решении каких либо вопросах по ходу выполнения нами исследовательских работ. Он обладал поистине энциклопедическими знаниями и удивительным умением находить самое главное при обсуждении результатов экспериментальных работ. Особо мы все отмечали, как внимательно слушал Рафаил Яковлевич докладчиков на заседаниях Ученого Совета или соискателей на защите диссертаций. Он обычно располагался на первом ряду, закрывал глаза и внимательно слушал, а нам казалось, что он спит. Но как только

начинались вопросы к докладчику Р. Я. Попильский свои вопросы формулировал таким образом, что сразу же раскрывал основное существо заслушанного материала, а затем отмечал положительные и отрицательные стороны работы. Выступая в прениях, он обязательно давал полезные рекомендации, которые были направлены на устранение отмеченных недостатков, а также на более углубленную с научной точки зрения фиксацию достигнутых положительных результатов.

Меня Д. Н. Полубояринов направил к Георгию Перикловичу Каллиге, с которым у меня установились очень хорошие отношения ещё в студенческие годы – он был заместителем декана, а я секретарем комсомольского бюро. В этот период времени Г. П. Каллига выполнял хоздоговорные работы с институтом источников тока и разрабатывал керамику на основе стабилизированного диоксида циркония для топливных элементов. К этому времени его аспирантка Людмила Люцарева успешно защитила диссертацию и перешла на работу в институт источников тока.

Мне Г. П. Каллига поручил в рамках этого договора продолжать работу, но уже на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с целью сравнения свойств диоксидов циркония, стабилизированный оксидом кальция и магния. За полтора года я выполнил огромный объем подготовительных работ: стабилизирующие обжиги 8-10 вариантов составов, последующее их тонкое измельчение с отмывкой от примесей железа в кипящем растворе соляной кислоты, прессование и высокотемпературный обжиг многочисленных образцов в керосиновых печах при 1700°С. В декабре 1964 года с помощью двух моих дипломниц я успел определить лишь керамические показатели опытных масс и прочностные характеристики при комнатной температуре.

24 декабря 1964 года наша кафедра пострадала от всем известного взрыва бытовых баллонов с пропаном, который произошел под нашей комнатой. В ней работали Г. П. Каллига и В. Л. Балкевич. В этой же комнате был мой рабочий стол и находились все приготовленные к исследованиям образцы, а также заметки о результатах выполненных экспериментов. Во время взрыва очень сильно пострадал Георгий Периклович, так как в этот момент он входил в помещение и оказался в дверном проеме. В это время я должен был быть вместе с ним, так как мы завершали оформление годового отчета по хоздоговору. Я задержался у БАЗа буквально на несколько мгновений, потому что моей дипломнице, которая только-что защитила дипломную работу, кто-то вручил большущую коробку конфет. Она ее тут же открыла и стала угощать присутствующих дипломников. Я был вынужден несколько задержаться, чтобы взять предложенную мне конфету, и, когда я успел спуститься на один лестничный пролет к лаборатории, произошел взрыв. Коробка конфет спасла жизнь дипломникам и мне. В предновогодние дни от многочисленных ран скончался Г. П. Каллига. Новый 1965 год я встретил без своего руководителя и без всего полуторогодового задела будущей диссертации.

Через несколько месяцев после восстановительных работ снова приступил к «прохождению уже пройденного пути». В один из дней меня пригласил Рафаил Яковлевич и по-отечески предложил мне свое руководство. У меня словно открылось «второе дыхание», и я с громадным энтузиазмом принялся выполнять нелегкую рутинную работу по изготовлению образцов. Р. Я. Попильский сразу предупредил меня, что он не сможет постоянно со мной заниматься, так как это делал его лучший друг Г. П. Каллига. Кстати, Д. Н. Полубояринов часто упрекал Георгия Перикловича за чрезмерную заботу и опеку работ

своих аспирантов. Это чувство осталось у Г. П. Каллиги со времен работы в деканате.

Р. Я. Попильский внимательно заслушал меня и одобрил мое желание не просто изучить сравнительные свойства керамики, но и попытаться разобраться в процессах не только стабилизации диоксида циркония, но и в его дестабилизации, чтобы установить равновесные состояния в изучаемых системах применительно к длительным высокотемпературным условиям работы этой керамики в топливных элементах. Время пролетело очень быстро, я работал практически самостоятельно, лишь в редких случаях консультировался с Р. Я. Попильским. К середине 1966 года у меня кончился срок аспирантуры. Всем аспирантам кафедры, срок аспирантуры которых заканчивался в 1965 году, в начале 1965 года продлили через министерство срок обучения, поскольку они принимали активное участие в восстановительных работах. Меня в этот список не включили, так как мой срок окончания был лишь в 1966 году. Когда пришел срок моего окончания, то про взрыв уже все забыли. Тогда Рафаил Яковлевич крепко встал на мою защиту, так как знал, что мне минимум надо ещё 6 месяцев, чтобы завершить основной объем исследований. Он сумел добиться разрешения оставить меня на кафедре в должности м.н.с. для выполнения диссертационной работе. Только за одну эту помощь я пожизненно остаюсь у него в долгу и очень ему благодарен. Сегодня я с уверенностью скажу, что если бы я ушел с кафедры, то эту диссертацию я бы не завершил уже никогда. Такие примеры, хоть и немногочисленные, были на нашей кафедре.

С января 1967 года я вернулся на работу в ВИАМ, так как во время обучения в аспирантуре продолжал с ним совместные работы. Меня зачислили на должность ведущего инженера и поставили во главе бригады, которая начала заниматься высокопрочной керамикой на

основе оксида алюминия для конструкционных деталей и для бронезащиты. Я с головой окунулся в решение новых для меня задач, но одновременно с этим приступил к обобщению результатов, полученных в процессе выполнения диссертационной работы. Эта работа продвигалась очень медленно до того момента, когда мне позвонил Рафаил Яковлевич и мягко пожурил, а затем напомнил, что наш с ним долг опубликовать полученные новые научные результаты в знак памяти о Георгии Перикловиче. Через несколько дней он меня принял и назначил мне жесткий срок написания статей. Во время обсуждения структуры и плана каждой статьи, Р. Я. Попильский учил меня, чтобы в каждой статье были обсуждены и зафиксированы основные научные и практические результаты. Он поставил передо мною задачу отразить в статьях все разделы будущей диссертации. Я с энтузиазмом принялся за написание статей. Необходимо отметить, Г. П. Каллига был включен в число авторов всех наших статей, а также он остался руководителем моей диссертации. Р. Я. Попильский настоял, чтобы его именовали научным консультантом.

Несмотря на большой объем работы в ВИАМе, я начал заниматься творческой работой – написанием научных статей. Мы неоднократно встречались с Рафаилом Яковлевичем в институте, у него дома, а также переписывались по почте. Через 8-9 месяцев все статьи были сданы в печать, и я искренне надеялся, что теперь надо все сложить в один том и представить работу к защите. С этими предложениями я пришел к Р. Я. Попильскому. Я до сих пор помню его слова: Иосиф, ты можешь компоновать текст диссертации так, как тебе нравится, но читать её я буду, начиная с введения, в котором надо правильно сформулировать задачу и цель исследования, затем литературный обзор, который должен отразить существующий уровень исследований, четко определить какие имеются «белые пятна» и не исследованные важные вопросы в

изучаемой области, сделать научно обоснованные выводы из проработанных литературных данных, наметить и обосновать правильность выбранных путей решения поставленной задачи. По этим постулатам Р. Я. Попильского я боле 45 лет продолжаю работать и обучать своих учеников.

Прошло ещё 8 месяцев нашей совместной творческой работе над моей диссертацией, которую я успешно защитил в конце мая месяца 1968 года. За столь короткий период общения с Рафаилом Яковлевичем Попильским я получил громадный научный потенциал, который позволяет мне до настоящего времени, следуя его заветам, выполнять самые разнообразные научно-исследовательские работы.

**А. П. Жуков, директор Музея истории РХТУ им. Д. И. Менделеева**

**О Р. Я. Попильском (байка)**

Декан и директор всех силикатчиков и силикатчиц проф. А. В. Беляков, еще с добрых «совковых» времен – кладезь идей. В том числе и в делах печатных. Одну из таких идей помню... «Нужно выпустить сборник «Менделеевцы шутят», а то все (физики, химики и т.д.) шутят и шуткуют, кроме нас». Сказано это было после того, как я в очередной раз пересказал одну из менделеевских историй, которую узнал от ветерана Менделеевки, блестящего лектора (потому и замечательного рассказчика) Изабеллы Эммануиловны Фурмер.

Дело было в середине 1930-х годов в дни паспортизации СССР. До этого основным документом москвича была членская (профсоюзная) книжка, у студента – студенческий билет. Героем истории стал менделеевский паренек Рафаил (Рафачка) Попильский. Документы выдавала юная паспортистка – посетителей много (и нудные, и с норовом), сплошная рутина. Дошли до пункта 6 анкеты – национальность. Рафа ответил по-книжному – «иудей». Барышня заполнила анкету и передала другой служащей, заполнявшей бланки паспортов тушью...

Когда Рафачка решил похвастаться дома новым документом серо-зеленого цвета (Маяковский «из широких штанин» доставал краснокожий загранпаспорт), мама в графе национальность с удивлением прочитала – «индей».

- Сынок, надо срочно идти в паспортный стол, не к добру все это, – запричитала мама.

Замученный конвейерной рутиной, «опаспортить» надо было всю столицу, неглупый НКВДшник спросил: «А что Вам не нравится?» (а

про себя подумал – вроде похож: и краснокожий, и на американца смахивает).

– Да я же сказал – иудей – в смысле еврей...

– Все понятно, – быстро сообразил человек в форме, - Роза (обращаясь к паспортистке), - напиши сверху «еврейский».

Так и ходил наш Рафаил Яковлевич с уникальным документом, где в графе национальность значилось «еврейский индей», до очередного обмена паспортов.

Что касается шуток, то силикатчики всегда хорошо и по-доброму шутили. Как умели в XX веке.



**Л. Р. Зайонц, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров (1969 г.)**

**Незабываемый Рафаил Яковлевич Попильский**

Рафаил Яковлевич Попильский – крупный ученый, прекрасный преподаватель и вообще светлая личность. Мне посчастливилось не только слушать его лекции, но и в качестве заочного аспиранта Акустического института АН СССР (АКИН) выполнять под его руководством диссертационную работу по совершенствованию технологии пьезокерамики. Исследования проводились в лаборатории, руководимой Алевтиной Александровной Ананьевой. Она и приветствовала привлечение к нашей работе в качестве соруководителя одного из ведущих в стране профессоров-керамистов, и осталась довольна нашим плодотворным творческим содружеством химиков и физиков.

В самом деле, Рафаил Яковлевич на всех этапах исследования: – от постановки задач и выбора технологических методов до оценки и теоретического обоснования полученных результатов – служил для нас непререкаемым авторитетом.

Была поставлена задача: разработка новой технологии пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) для ее использования в качестве электроакустических преобразователей. Вероятная приоритетность технологии заключалась в спекании указанной керамики в герметичных печах под избыточным газовым (воздуха или аргона) давлением. Такой процесс привел бы к новому прогрессивному решению главной задачи при изготовлении керамики ЦТС – подавлению возгонки оксида свинца. То есть не только бы сохранил химический состав и свойства керамики, но и защитил бы от загрязнения окружающую среду.

После напряженных и порой казавшихся безнадежными исследований и испытаний была получена керамика ЦТС с повышенной стойкостью пьезохарактеристик в сильных электрических полях. Это позволило увеличить дальность гидроакустической локации. Дело относилось к проблемам подводного флота.

Вспоминаю почти юношескую увлеченность и даже изобретательность, которые проявлял Рафаил Яковлевич в этой работе. Своим примером он показывал, что современный исследователь решение проблем должен находить, прежде всего, в теоретических предпосылках и интерпретациях. И здесь он поражал нас своей широкой эрудицией не только в химической технологии, но и в смежных областях науки. Казалось, что он все знает и понимает. Особенно ценными были его объяснения возникавших неудач и указание новых путей поиска. Рядом с ним мы не теряли веру в успех.

Исходя из теории спекания керамики, в которой Рафаил Яковлевич был, как говорится, своим человеком, он предложил в качестве исходных применять материалы с высокой химической активностью и одновременно резко повысить давление прессования. Если первое условие удалось реализовать применением химически осажденных реагентов, то второе потребовало длительных поисков. Гидростатическое прессование даже при удельном давлении вплоть до 800 МПа не обеспечивало необходимой плотности керамики. Тогда Рафаил Яковлевич, который, пожалуй, лучше всех знал теоретические возможности обычного (статического) прессования керамики, предложил обратиться к высокодинамическому (взрывному) прессованию, позволявшему получить удельное давление 2000 – 3000 МПа. Способ был разработан Г. А. Ададуриным и А. И. Дреминым в Филиале института химической физики АН СССР. Так был достигнут один из успехов в нашей упорной работе. Радовало, что это была

пионерская работа не только в нашей стране, но и за рубежом. Как принято в таких случаях, на Международную конференцию, намеченную в Праге, в 1968 году, был отправлен доклад о пьезокерамике, получаемой с использованием взрывного прессования. Однако случившаяся «Пражская весна» не позволила нам там выступить.

Для меня очень важным к тому же было то, что под крылом Рафаила Яковлевича я прошел поистине высшую школу научного исследования и бесконечно ему за это благодарен.

У меня было довольно тесное общение с Рафаилом Яковлевичем не только в лаборатории АКИНа и на кафедре керамики в Менделеевке, но и часто у него дома. Тогда я видел его добрым и заботливым отцом семейства. В тот период его дочь – молодая мама – тяжело болела. Рафаил Яковлевич мужественно переносил это несчастье и много сил и здоровья отдавал молодой семье. Я часто спрашивал себя, какие надо было иметь самообладание и силу воли, чтобы при таком горе активно продолжать научную и преподавательскую деятельность!

Надо сказать, что и ко мне он относился по-родственному. Не думаю, что здесь сказывалась только его дружба с моим отцом в годы их совместной работы лаборантами у Дмитрия Николаевича Полубояринова. Просто Рафаил Яковлевич был человеком, доброжелательно расположенным к молодым людям и готовым им помочь и словом, и делом.

В обращении с людьми и в быту Рафаил Яковлевич был прост. А при его солидном внешнем виде и сознании его важности как ученого это многих удивляло так же, как и широта его интересов и разнообразие талантов. На мой взгляд, он мог бы сочетать научную работу с работой дизайнером. Как-то я спросил его, как ему удалось втиснуть громоздкую антикварную мебель во вновь полученную малогабаритную квартиру.

«О, это была длительная спецоперация передвижения объектов по заранее рассчитанным траекториям с учетом системного изменения угла наклона перемещаемого объекта во всех трех плоскостях пространства» – таков был ответ Рафаила Яковлевича. Пошутить он тоже умел!

В заключение хочу выразить благодарность сообществу менделеевцев за то, что оно хранит светлую память о своих мудрых и добрых учителях, каким был Рафаил Яковлевич Попильский.

**В. Г. Лемешев, профессор Московской государственной академии коммунального хозяйства и строительства**

### **О Рафаиле Яковлевиче Попильском**

Среди преподавателей кафедры керамики и огнеупоров Рафаил Яковлевич, на мой взгляд, занимает особое место. И студенты, и аспиранты восторгались потрясающей эрудицией Рафаила Яковлевича. Казалось, нет таких явлений в науке и технике, в которых он бы не разобрался. С ним можно было беседовать на любые темы: будь то наука, искусство или спорт. Не могу не отметить, как он легко поставил меня на место, когда я спорил с ним по поводу матча на первенство мира между Алехиным и Капабланкой, приведя убедительные доказательства своей правоты. Между прочим, Рафаил Яковлевич имел первый разряд по шахматам, что в ту пору получить было очень непросто. Это в нынешнее время штампуются десятки мастеров и гроссмейстеров, не показавших никаких заслуживающих результатов.

Рафаил Яковлевич отличался исключительной доброжелательностью по отношению к студентам, и в студенческой мифологии ходила байка, что «Фоля», ласковое прозвище Рафаила Яковлевича, ни разу не поставил «неуд» на экзамене.

Я, однако, был свидетелем разрушения этого мифа. Рафаилу Яковлевичу сдавала экзамен наша сокурсница (невероятно привлекательная студентка), и, которая, естественно, совершенно не знала предмета. Рафаил Яковлевич всеми силами пытался ей помочь, задавал наводящие вопросы, но все было напрасно. Наконец, Рафаил Яковлевич спросил ее – каково разрежение в вакуумной камере шнекового пресса, на что последовал ответ – 360 атмосфер. Надо было видеть трагическое лицо Рафаила Яковлевича, который встал из-за стола, воздел руки и заявил, что тут он бессилен.

Удивительная черта Попильского проявлялась при его присутствии на Ученых советах. Было полное впечатление, что Рафаил Яковлевич спит. Глаза закрыты, грудь равномерно вздымается, и даже, кажется, что он слегка посапывает. Но стоило докладчику закончить выступление, как со стороны Рафаила Яковлевича начинали поступать вопросы, показывающие его невероятное проникновение в существо доклада, порою ставящие докладчика в тупик.

Надо сказать, что и в моей судьбе Попильский сыграл немаловажную роль. Начать с того, что он откорректировал план моей дипломной работы, а затем и очень помог мне при выборе темы моей диссертации, в процессе работы над которой я задал Дмитрию Николаевичу Полубояринову сакраментальный вопрос – почему зернистая керамика не рассыпается, когда вся органическая связка выгорает. Дмитрий Николаевич отослал меня к Попильскому, заметив, что он никогда над этим вопросом не задумывался. Рафаил Яковлевич посмотрел на меня с интересом и после минутного раздумья сказал, что в этом виноваты силы трения. Основываясь на этом предположении, мне удалось доказать, что можно получать зернистую керамику, вовсе не вводя тонкодисперсный компонент в качестве связки, что в корне противоречило общепринятой доктрине.

Конечно, основной научной деятельностью Рафаила Яковлевича Попильского являлось изучение процессов прессования порошковых материалов, результатом которой стала докторская диссертация, которую он с блеском защитил.

Нельзя не отметить тот факт, что когда по результатам исследования была опубликована монография, то в качестве полноправного соавтора, рядом с фамилией Попильского, стояла фамилия его аспиранта, принимавшего участие в исследовании.

Этот факт в полной мере характеризует человеческие качества Рафаила Яковлевича Попильского, его уважительное отношение к труду своих сотрудников.

Со смертью Р. Я. Попильского наука потеряла выдающегося ученого, внесшего значительный вклад в теорию прессования порошкообразных керамических материалов.

**Ю. Е. Пивинский, генеральный директор,  
научный руководитель ООО «Научно-внедренческая фирма  
«КЕРАМБЕТ-ОГНЕУПОР»**

**О нашем творческом сотрудничестве  
(к 100-летию со дня рождения Р. Я. Попильского)**

В 1963 году после окончания четырех курсов в заочном институте (ВЗИСИ) я был принят на четвертый курс очного отделения МХТИ им. Д. И. Менделеева по кафедре керамики и огнеупоров. Предполагалось для меня еще два года учебы. Однако, скоро выяснилось, что мне предстоит сдать еще ряд дополнительных зачетов и экзаменов за прежние курсы, и вследствие этого нагрузка оказалась двойной.

Относительно быстро в институте я освоился, сдал «хвосты» и в очередном семестре стал получать даже повышенную стипендию. Начал задумываться и об ускорении своей учебы. Добившись некоторого сокращения продолжительности преддипломной практики и перехода в другую группу, я смог защитить диплом уже в декабре 1964 года, вместо предполагаемого первоначально июня 1965 года.

Между тем радость окончания учебы была огорчена последовавшим через два – три дня после моей защиты трагическим событием. В подвальном помещении под нашей кафедрой произошел взрыв газовых баллонов с последующим сильным пожаром. В этот день погиб руководитель моего проекта – доцент Г. П. Каллига, с которым в этот день я собирался проститься перед отъездом. В пожаре сгорели и чертежи моего проекта.

С доцентом Рафаилом Яковлевичем Попильским мы познакомились в осенний семестр 1963 года. Он читал нам лекции по механическому оборудованию керамических заводов. Имея за своими плечами керамический техникум и семилетний производственный стаж по



специальности, я уже тогда смог по достоинству оценить его профессионализм и талант преподавателя. В своих лекциях он рассматривал не только традиционные вопросы, но и приводил новые, экспериментальные решения. В частности, до сих пор помню его лекционную информацию о техническом решении проблемы перепрессовки за счет новой конструкции формы. Запомнилась мне и сдача экзамена по его предмету. Мы тогда достаточно продолжительно пообщались как специалисты и возможно, что тогда он меня и заметил.

Спустя 1,5 года после окончания института в конце июня 1966 года я присутствовал на защите докторской диссертации Р. Я. Попильского, которая проходила в Малом актовом зале. Помню, что вводную часть доклада он тогда прочитал по ранее подготовленному тексту, а остальную блестяще доложил. Среди оппонентов запомнился мне проф. П. С. Мамыкин из УПИ. В этот день я сердечно поздравил своего учителя с успехом. Спустя два года после защиты в издательстве «Металлургия» вышла широко известная специалистам монография Р. Я. Попильского и Ф. В. Кондрашова «Прессование керамических порошков» (1968, 367 с.). Последняя в значительной степени стала результатом диссертационных работ ее соавторов.

Уже в те годы началось наше творческое сотрудничество с Р. Я. Попильским, которое продолжалось около двух десятилетий. А история зарождения нашего союза возникла благодаря ряду взаимосвязанных обстоятельств.

Для молодых читателей напомню, что период моего окончания института (середина 60-х годов) совпал с периодом накала холодной войны с США, обусловленным Карибским кризисом. Поэтому в связи с гонкой вооружений и исключительной важностью оборонной проблемы по созданию ракет нового поколения в первой половине 60-х годов в

бывшем СССР были начаты интенсивные исследования и конструкторские разработки в области создания жаростойких материалов для использования их в производстве обтекателей ракет. Применительно к существовавшим в те годы «тихоходным» ракетам (скорость полета – до 2–3 «махов») использовали стеклопластиковые обтекатели. Для высокоскоростных же ракет, характеризующихся скоростью полета до 8–9 «махов», необходимо было создать принципиально новый неорганический жаростойкий и термостойкий материал, способный выдержать нагрев за счет аэродинамического сопротивления до 1500 – 2000 °С за несколько секунд. С учетом минимального теплового расширения кварцевого стекла предполагали, что только такой материал может выдержать жесточайший термоудар, которому подвергается обтекатель при полете высокоскоростных ракет.

Важным фактором в выборе кварцевого стекла как материала для обтекателей являлось также стабильность его диэлектрической проницаемости и относительно низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь. Эти работы, планировавшиеся преимущественно по закрытой тематике, проводились в те годы в целом ряде научно-исследовательских институтов, предприятий и высших учебных заведений. В частности, подобные исследования по кварцевой керамике под руководством Р. Я. Попильского осуществлялись сотрудниками кафедры керамики и огнеупоров МХТИ (ныне РХТУ) им. Д. И. Менделеева, который я окончил в декабре 1964 года. После окончания института в феврале 1965 года я приступил к работе в Обнинском филиале одной из лабораторий Московского научно-исследовательского института технического стекла (НИИТС). В Обнинске к тому времени уже были построены производственные цеха, в которых предполагали производить и керамические обтекатели ракет. Постепенно преимущественно на этой базе был образован филиал

НИИТС, а потом и большое самостоятельное предприятие, известное в настоящее время как Федеральное государственное унитарное предприятие ФГУП «ОНПП «Технология».

Если в других институтах и лабораториях разрабатывались лабораторные технологии, то перед обнинцами была поставлена значительно более сложная задача – разработка полупромышленной технологии с изготовлением к концу 1965 года натуральных заготовок крупногабаритных обтекателей высотой 1,2 – 2 м при диаметре 0,4 – 0,8 м и массе от 30 до 100 кг. С учетом того, что по прочностным и некоторым другим показателям материал обтекателя должен приближаться к соответствующим характеристикам кварцевого стекла, объективный анализ поставленной задачи практически всех подводил к выводу о ее нереальности. Дело в том, что из всех известных к тому времени экспериментальных данных следовало, что вследствие склонности кварцевого стекла к переходу в кристобалит при температурах, превышающих 1200 °С, невозможно получить плотную и прочную керамику. Совпадение температур спекания керамики и кристобаллитизации кварцевого стекла, приводящей к потере ее термостойкости, не позволяло получить материал с пористостью менее 15 – 20% при незначительной механической прочности. Таковым был главный вывод кандидатской диссертации И. Е. Нишановой «Получение и исследование керамических материалов на основе плавленного кварца», защищенной в МХТИ им. Д. И. Менделеева в 1967 году под руководством проф. Р. Я. Попильского. К аналогичным неутешительным выводам пришли и исследователи из ряда отраслевых институтов, занимавшихся этой проблемой. Между тем мне уже в конце 1966 года удалось получить высокоплотную кварцевую керамику благодаря тому, что в отчете предшественников была достигнута очень высокая плотность исходного полуфабриката (пористость 12 – 13 %).

Уже в начале 1967 года об этих работах я рассказал Рафаилу Яковлевичу, продемонстрировав при этом как высокоплотную суспензию, так и керамику без крестобалита. Все это его крайне заинтересовало (возможно и шокировало). И с тех пор мы приступили к сотрудничеству, которое заключалось не только в проведении хозяйственной работы на кафедре по нашему заказу (Исследование высокотемпературных свойств кварцевой керамики), но и в обсуждении проводимых в Обнинске исследований и материалов по моей как кандидатской (1970 год), так и докторской (1980 год) диссертации. Одна из первых наших совместных публикаций была посвящена повышению седиментационной устойчивости керамических материалов и новой трактовке закона Стокса для высококонцентрированных суспензий [1].

В конце 60-х годов прошлого века под руководством Р. Я. Попильского на кафедре были проведены обширные и приоритетные исследования по изучению многих свойств высокоплотной керамики в широком интервале температур [2]. Впервые полученные в этой работе данные были позже приведены как в ряде книг, так и учебников. В частности, впервые был обнаружен эффект повышения прочности материала в области повышенных температур испытания. В зависимости от исходной плотности материала были оценены ползучесть, деформация под нагрузкой, влияние «старения» и т. п.

Очередной этап нашего сотрудничества относится к концу 70-х и началу 80-х годов, что нашло отражение как в двух публикациях [3, 4], касающихся закономерностей и механизма уплотнения безобжиговых керамических материалов посредством упрочнения химическим активированием контактных связей (УХАКС) – керамика, так и в изданной в соавторстве монографии [5]. Наша совместная книга для

Рафаила Яковлевича оказалась последней прижизненной и вышла за 7 – 8 месяцев до его кончины (март 1984 года).

Даже сейчас, спустя почти 30 лет, испытываю большое удовлетворение от того, что мы успели это сделать совместно с моим учителем и старшим другом, которым для меня стал Рафаил Яковлевич в последние годы своей жизни. Судя по поисковым системам в Интернете, на нашу монографию существуют многие десятки (может быть и сотни) ссылок в современных публикациях, и по этому показателю она занимает одно из первых мест в аналогичной по тематике литературе. Идею ее написания я предложил в середине 1981 года после защиты своей докторской диссертации. К этому времени после выхода монографии Р. Я. Попильского и Ф. В. Кондрашова прошло более 12 лет, в технологии получили достаточно широкое развитие другие (нетрадиционные) методы прессования, которые я описал в главах IV и V, а Рафаил Яковлевич переработал основные традиционные аспекты процесса (главы II и III). Первую же главу по порошкам писали совместно. Последнее обсуждение машинописного варианта рукописи состоялось у нас в августе 1982 года на даче, которую Рафаил Яковлевич с семьей снимал в Подмоскowie (ст. 47 км в сторону Люберец и Красково). Помню, что он жаловался на потерю работоспособности и был крайне удручен из-за нездоровья дочери.

В октябре того же 1982 года мы на кафедре отмечали 70-летний юбилей Рафаила Яковлевича. Через неделю Рафаил Яковлевич вместе со многими коллегами-менделеевцами принимали участие во Всесоюзной конференции в Обнинске (см. фото). Вечером он был у меня дома в гостях и мы о многом переговорили. Особенно мне хотелось бы отметить исключительную добросовестность и заинтересованность при чтении и рецензировании работ своих коллег. Это я смог в достаточной степени оценить ввиду того, что большинство

моих работ, публиковавшихся в те годы в «Огнеупорах», проходили его рецензирование. Это же касалось и нашей с А. Г. Ромашиним монографии «Кварцевая керамика». В особенности я благодарен за просмотр моих диссертаций и выступления Рафаила Яковлевича на моих защитах, состоявшихся в МХТИ. При этом его доброжелательность в оценке работ всегда сочеталась с взыскательностью и принципиальностью. Характерными чертами Рафаила Яковлевича как ученого и высокого профессионала была глубокая научная эрудиция, системность и широта взглядов, образцовая научная добросовестность, ясность и точность формулировок научных результатов. Наши множественные встречи доставляли мне не только радость общения, но часто рождали и многие идеи. Вполне обосновано можно утверждать, что Р. Я. Попильский был одним из самых теоретически подготовленных ученых в области силикатов, что особенно проявлялось в процессе обсуждения диссертационных работ различного профиля. Примерно такой тезис неоднократно приходилось мне слышать среди присутствующих на защитах: «вот сейчас выступит Попильский, и мы поймем, о чем эта диссертация».

Последний раз мы встречались с Рафаилом Яковлевичем в феврале 1984 года в больнице после одной из его операций. Вскоре мне сообщили о его кончине. Прощались мы с Рафаилом Яковлевичем в Малом актовом зале института. На прощании первым выступал проректор В. Ф. Жилин, затем А. С. Власов. По его предложению слово предоставили и мне, как ученику Рафаила Яковлевича. Щемящая боль одолевала мою душу, и я не смог сдерживать свои слезы. Затем мы несли гроб и похоронили своего незабвенного Учителя.

Наши совместные публикации.

1. Пивинский Ю. Е., Попильский Р. Я. О седиментационной устойчивости керамических шликеров // Стекло и керамика. – 1969. – № 4. – С. 30 – 33.
2. Попильский Р. Я., Адушкин Л. Е., Пивинский Ю. Е. Исследование некоторых свойств кварцевой керамики в широком интервале температур // Огнеупоры. – 1971. – №4. –С. 45 – 51.
3. Пивинский Ю. Е., Бевз В. А., Попильский Р. Я. Получение безобжиговых керамических материалов путем упрочнения химическим активированием контактных связей // Огнеупоры. – 1981. – № 4. – С. 50 – 56.
4. Пивинский Ю. Е., Бевз В. А., Попильский Р. Я. Упрочнение безобжиговых керамических материалов // Изв. АН СССР, Сер. Неорганич. матер. – 1983. – №2. – С. 317 – 320.
5. Попильский Р. Я., Пивинский Ю. Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Metallurgia, 1983. – 176 с.

**Б. И. Поляк, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров**

**Рафаил Яковлевич Попильский, Ученый и Учитель**

Несмотря на многолетнюю работу на кафедре одновременно с Рафаилом Яковлевичем, я могу рассказать не так много интересных эпизодов. Но в том-то и особенность этой замечательной личности, что даже одна-две встречи с ним оставляли яркое впечатление. Все, кто знал или хотя бы изредка встречался с Рафаилом Яковлевичем Попильским, согласятся, что для его характеристики достаточно двух слов: «Попильский – голова!». А в названии данного текста нет орфографической ошибки, потому что обе эти ипостаси Рафаила Яковлевича Попильского должны писаться с «большой буквы».

В самом деле, один из наиболее авторитетных ученых-силикатчиков и педагогов высшей школы, он обладал обширными и разносторонними научными знаниями. При этом человек он был простой и доступный, всегда готовый помочь доброжелательной критикой и ценным советом любому члену нашего силикатного сообщества: от студента до академика и от рядового технолога до руководителя отрасли промышленности, притом, будучи искренне заинтересованным в его успехе, как в своем собственном. Таким он предстает нам сегодня в свой столетний юбилей. Он был редким человеком, и с годами все острее ощущается его отсутствие.

Первая встреча с Рафаилом Яковлевичем у меня, студента IV курса, была в 1954 году, когда он начинал свою преподавательскую работу на кафедре чтением курса «Механическое оборудование керамических производств». Этот курс, по замыслу заведующего кафедрой Дмитрия Николаевича Полубояринова, служил пробой лекторского мастерства, которую проходил каждый из вновь



приглашенных преподавателей. Их было трое «васнецовских богатырей»: Рафаил Яковлевич Попильский, Георгий Периклович Каллига и Виктор Львович Балкевич. Нашему курсу здорово повезло: мы прослушали и с благодарностью навсегда запомнили каждого.

Особо хотелось бы остановиться на прекрасных человеческих отношениях этих коллег между собой и к другим людям. Их мы, студенты-старшекурсники, могли повседневно наблюдать и брать в пример. Дело в том, что все три доцента работали не в отдельных кабинетах, а в одном большом помещении – студенческой лаборатории. Такое совместное пребывание преподавателей и студентов несомненно благотворно повлияло на формирование нас, будущих инженеров-технологов, которым предстояла так называемая «работа с людьми» на заводах и в институтах. На наших глазах проходили интересные, а иногда и жаркие споры на научные и житейские темы. И надо сказать, оппонентам Рафаила Яковлевича всегда было трудновато, потому что он был эрудитом. Помню, Виктор Львович как-то высоко оценил образованность Рафаила Яковлевича: «Да, такое есть не у всех. У него – школа!». И это говорил человек, который и сам пользовался большим авторитетом среди коллег-менделеевцев.

Профессор Рафаил Яковлевич Попильский никогда не стремился показать свое превосходство над сотрудником или собеседником. Более того, казалось, он старался как бы поднять его до своего уровня. Вместе с тем, с присущей ему объективностью он не боялся признавать и превосходство над ним других коллег-ученых. Так, в беседе со мной он сказал, что от встреч с харьковским профессором Ильей Семеновичем Кайнарским он всегда получает больше, чем тот от него. Вспоминаю, с каким пиететом он относился к младшему коллеге профессору Михаилу Христофоровичу Карапетьянцу и как искренне уважал заводских инженеров-технологов и исследователей.

Не боялся Рафаил Яковлевич признать и некоторые свои слабые места. Так, когда работал над «Лабораторным практикумом», он решил, что раздел, относящийся к дисперсионному анализу, сам не сможет изложить лучше, чем это мог бы сделать специалист в этой области и его ученик кандидат наук Леонид Петрович Карпиловский. Ему он и предложил написать главу, о чем было указано в вышедшей книге.

А в одном из наших с ним разговоров сожалел, что мало провел практических работ на огнеупорных заводах. И тут я поумничал: «Но Вы же знаете, Рафаил Яковлевич, что нет ничего практичнее хорошей теории». Что и говорить! Уж он-то в теорию нашего керамического дела внес достойный вклад.

Действительно, наибольшая часть научного творчества Рафаила Яковлевича связана с теоретическими аспектами полусухого прессования, которое было некоей революцией в производстве огнеупоров и строительной керамики. Именно таким путем были снижены издержки производства и повышена механическая прочность керамических изделий, бывшая их «ахиллесовой пятой». Докторская диссертация Рафаила Яковлевича, блестящая защита которой по действовавшим тогда правилам состоялась не в родном, а в чужом – Харьковском политехническом институте, увенчала его многолетнюю деятельность в области прессования и спекания, которую он начал еще лаборантом у Дмитрия Николаевича Полубояринова во Всесоюзном институте огнеупоров и кислотоупоров.

Как ученый Рафаил Яковлевич всегда был уверен в себе и ставил перед собой актуальные и трудные задачи. Это чувствовали на себе и обучаемые им студенты-дипломники, аспиранты и диссертанты. Примером могут служить диссертация Леонида Робертовича Зайонца по формированию пьезокерамики методом направленного взрыва или работа Галины Александровны Серовой, которой предстояло получить

кристобалитсодержащий формовочный материал для литья изделий из алюминиевых сплавов.

Первая тема выглядела пионерской, и ее разработка позволяла повысить технические характеристики пьезоэлементов для военно-морского флота и авиации. Вторая тема была интересна тем, что в то время кристобалит нельзя было, как говорится, ни купить, ни украсть, просто потому, что в природе он, можно сказать, не встречается, а искусственно получать его еще не умели. Проблема была решена, а Галина Александровна, работая под руководством Рафаила Яковлевича, получила неоценимый опыт научного исследования и долгие годы успешно руководила керамической лабораторией Центрального института стоматологии.

Другой пример – работа Рафаила Яковлевича с Инной Петровной Галкиной, где впервые удалось совместить ценное свойство оксида магния – наивысшую из оксидов огнеупорность – с простейшим способом формования изделий из него – водным литьем.

Работая короткое время в НИИ электровакуумного стекла, Рафаил Яковлевич с сотрудниками-выпускниками Менделеевки разработал технологию прозрачной корундовой керамики «Поликор». Вспоминаю, что, узнав об этом успехе и поставив его в один ряд с разработкой ситаллов, я вдохновенно срифмовал в стиле «пальто-полупальто»:

«Немало времени прошло,  
Чтоб чудеса прекрасной былью стали:  
Керамика прозрачна, как стекло,  
Ситалл-стекло теперь прочнее стали!».

Мне представляется, что, давая дипломное задание или тему диссертации, он исходил из проверенного педагогического принципа «без интереса не достигнуть прогресса». В этом плане вспоминается, как Рафаил Яковлевич дал мне в качестве задания на дипломный проект

завод по производству трех видов основных огнеупоров: магнезитовых, хромомagneзитовых и форстеритовых, тогда как до этого студенты проектировали заводы по производству только одного из этих видов. Свое решение он с улыбкой объяснил: «Попробуем совместить! Вам это будет очень интересно!». Окрыленный доверием я мучился над проектом дольше всех сокурсников, но в итоге все три участника учебного процесса, включая ГЭК, остались довольны. А я впоследствии мог увереннее чувствовать себя при работе инженером на саткинском заводе «Магнезит».

На этом же уральском заводе мы, двое москвичей, я и Виулен Ривкин, проходили преддипломную практику, а Рафаил Яковлевич был нашим руководителем и приехал для принятия зачета. В цеху, где мы должны были работать на рабочих местах, ему нас представили как добросовестных «студентов-очкариков», которые ходили на завод по сменам и днем, и ночью, и в любую погоду. Он остался доволен такой аттестацией так же, как и нашими ответами на зачете. Однако поставил не вожделенные «пятерки», а «четверки». Он основывался на том, что именно эти оценки поставила в наших письменных отчетах заводская руководительница практики. Конечно, преподаватель, как и покупатель, всегда прав, но мы стали оправдываться якобы проявленной руководительницей, как сказали бы сейчас, пресловутой «ксенофобией к москвичам». Однако Рафаил Яковлевич был неумолим: «Закон есть закон!».

Между тем, для меня это событие имело памятное продолжение. Дело в том, что для получения «красного» диплома допускалось не более двенадцати «четверок», и для меня злополучная «четверка» стала роковой тринадцатой, и, выходит, я остался без «красного»... при участии Рафаила Яковлевича. Этот эпизод напомнил мне нечто из пресловутой юморески «Нарочно не придумаешь!»: «От души

поздравляю Вас, товарищ маршал, с юбилеем! Ведь я воевал под вашим командованием на Втором Белорусском, где потерял левую ногу».

Но если говорить серьезно, то все годы моей дальнейшей самостоятельной научной работы, особенно при написании статей или научных отчетов, Рафаил Яковлевич незримо стоял передо мной как возможный их читатель и строгий критик. Думается, что Рафаил Яковлевич вообще служил неким камертоном научной деятельности кафедры. Надеюсь, что с этим согласятся мои коллеги Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, И. Г. Кузнецова, Е. С. Лукин, Ю. М. Мосин, Н. С. Чернецкая и все знавшие его сотрудники кафедры. И это вовсе не умаляло роли остальных профессоров кафедры, которые сами уважали его взгляды и оценки и советовались с ним по самым сложным проблемам. При создании учебника по технологии керамики и огнеупоров именно ему они доверили «Основные процессы и методы керамической технологии». Помню, как Дмитрий Николаевич, желая подчеркнуть высокий уровень этой части учебника, сказал: «Рафаил Яковлевич написал так серьезно, что здоровому человеку и не понять!». Это была, конечно, шутка. Мы знали, как он ценил и любил Рафаила Яковлевича, переживал не зависевшее от него кратковременное отлучение Рафаила Яковлевича от кафедры, и при первой возможности вернул его из НИИЭС в альма-матер. К всеобщей радости студентов и сотрудников силикатного факультета.

Незабываемы впечатления от выступлений Рафаила Яковлевича в научном семинаре кафедры. Запомнились интересные и плодотворные, а порой и острые полемике его с Виктором Львовичем Балкевичем и Анатолием Сергеевичем Власовым. В этом жанре он был стойким и смелым, а главное, уверенным в своей правоте. На этом учились аспиранты и студенты-дипломники. Пожалуй, ни один из соискателей ученой степени не уходил с предварительной защиты без его важных

советов. Более того, часто именно Рафаил Яковлевич помогал сформулировать научную новизну и выделить практическую ценность работы.

На заседаниях Ученого совета факультета Рафаил Яковлевич никогда не скрывал своего действительно критического отношения к обсуждаемой работе и не оглядывался на возможное неудовольствие высокопоставленных и титулованных исполнителей и руководителей: для него важнее была научная истина и объективная оценка обсуждаемой работы. Вместе с тем, он старался и, как правило, находил не всегда очевидные, но ценные результаты и возможности их практического применения. Таков он был и как редактор в журнале «Огнеупоры» и «Трудах МХТИ».

Несмотря на всеобщее уважение и почетное место в кругу ученых-силикатчиков, он оставался человеком скромным, без претензий. Показательно, что мы редко слышали от него об эпизодах фронтовой жизни, хотя три года он воевал в должности начхима воинской части. Мне запомнилась его фронтовая фотография, где он снят с палкой после госпиталя.

Подводя итоги, могу сказать, что, даже не работая под началом или совместно с Рафаилом Яковлевичем, я многим ему обязан. Однако и сам однажды сделал для него доброе дело. Это будет ясно из следующего мемуарчика.

Рафаил Яковлевич принимал экзамен по механическому оборудованию у красавицы-студентки. Она путала шаровую мельницу с электродвигателем, прессование с вакуумированием и, наконец, оценила вакуум в процессе формования... десятками атмосфер. Потрясенный «торричелевой пустотой» ее подготовки Рафаил Яковлевич поставил ей в ведомость «жирную» двойку и предположил, что тем самым навсегда

перекрыл ей дорогу в инженерное дело. История эта стала легендой, а сама студентка – одиозной фигурой на факультете.

Однако жизнь богаче любых предположений, поэтому страдальца в конце концов получила положительную оценку по механическому оборудованию. Как получила, – это остается тайной. Подтвердилась простая житейская мудрость: «Все, что нужно человеку, делается людьми».

Спустя два года встречаю нашу героиню в Институте патентной экспертизы. Она рассказывает: «Как старший эксперт я здесь работаю с иностранными заявителями и фирмами, а с советскими заявками у нас работают другие. И все дела у меня по механическому оборудованию. Только, пожалуйста, прошу вас об этом на кафедре не говорить, особенно Рафаилу Яковлевичу: боюсь, он не выдержит и получит инфаркт».

Я просьбу выполнил: никому ничего не рассказал, так что теперь могу тешить себя шуточной мыслью, что когда-то Рафаилу Яковлевичу сберег здоровье.

Поскольку читателями данной книги будут в основном молодые люди, хочу закончить, перефразируя Маяковского:

«Юноше и девушке,  
Обдумывающим жите,  
Сделать бы жизнь с кого,  
Скажу, не задумываясь:  
«Делайте ее с профессора Попильского!»

**Л. В. Юрковская (Виноградова), аспирантка кафедры химической технологии керамики и огнеупоров (1980 – 1984 гг.)**

**О руководителе диссертации Р. Я. Попильском**

В 1978 г. я поступила работать на кафедру в качестве м.н.с., а в 1980 г. поступила в очную аспирантуру на кафедру «Химическая технология керамики и огнеупоров»

Руководителем диссертации мне назначили профессора Попильского Р. Я. – делать диссертацию отправили в НИИ«Стройкерамика» в г. Кучино в лабораторию испытания сырья под руководством Гальпериной М. К. Там я и работала. Поскольку эта лаборатория испытывала сырье разведанных месторождений минерального сырья центральной России на предмет пригодности для производства строительной и кислотоупорной керамики, то тема моей диссертации была «Причины возникновения и пути предотвращения высокой водопроницаемости кислотоупорной керамики» и связана с изучением глин конкретных месторождений с целью увеличить запасы этих глин при утверждении их в Государственной комиссии по запасам (ГКЗ) РСФСР. В результате проведенных исследований и отработки технологии на Кучинском опытном заводе была выпущена опытная партия кислотоупорных изделий (кирпича и плитки) из глин Кумакского месторождения – второго слоя (ранее признанной ГКЗ не пригодной). Полученные изделия отвечали требованиям ГОСТ 474-80 и 961-79 по всем физико-техническим требованиям, что привело к увеличению запасов сырья на 12.7 млн.т.

В общем, задача была не простая, учитывая нестабильность минерального сырья по физико-химическим свойствам. Но, благодаря моему руководителю, Попильскому Рафаилу Яковлевичу, его большим знаниям и интуиции в области технологии всех процессов производства



огнеупоров (как никто на кафедре, кроме профессора Полубояринова Д. Н.), а именно, особенностей физико-химических процессов подготовки сырья, полусухого прессования, сушки и обжига изделий и при моей старательности и способности быстро учиться у знающих людей – удалось успешно решить эту задачу и защитить диссертацию.

Сначала о деле – теперь о руководителе.

Мой научный руководитель – Попильский Рафаил Яковлевич был исключительно интеллигентный и щепетильно порядочный человек, но очень требовательный к другим в обязательствах (так как сам всегда старался быть образцом в поведении ученого, руководителя и просто в жизни как человека). Он всегда был снисходителен и добр к студентам и аспирантам, готов помочь любому – научной мыслью, советом. Сразу видно, что человек прошел войну, много увидел и пережил. Я таких людей – ветеранов знала немало.

Как сейчас помню, порядок работы был таков: я делала совместно намеченные эксперименты и потом раз в квартал (если требовало дело и чаще) приезжала на кафедру или он в г. Кучино в НИИ«Стройкерамика». Мы обсуждали полученные мной результаты исследований и намечали план на следующий период. Для этих консультаций никогда не было препятствием ни его летний отпуск, ни даже болезнь перед моей защитой в конце 1983 – начале 1984 г. Мне было неудобно его тревожить, а иногда и тащиться за город на дачу, но приходилось подчиняться неукоснительному его требованию.

Рафаил Яковлевич был очень заботливым семьянином. Каждое лето он для своих домочадцев снимал дачу на ст. Отдых по Казанской железной дороге в сосновом бору. Там было очень красиво, а какой прекрасный воздух. Вот туда в его летние отпуска с отчетом мне приходилось ездить (обычно в субботу или воскресенье), так как в рабочие дни (по его понятиям) я должна находиться в

НИИ«Стройкерамика» и заниматься экспериментами. С утра в выходные он ездил в Москву за продуктами для своей семьи, а потом, когда я приезжала, занимался со мной.

Вообще, надо заметить, что финансовыми вопросами и обеспечением продуктами семьи он занимался всегда сам. Не позволял женщинам таскать тяжелые сумки с овощами, мясом и рыбой. Только по мелочам – хлеб, молоко.

В общем, к концу 1983 г. я, наконец, сделала полупромышленную партию, закончила написание диссертации и прошла предзащиту. Рафаил Яковлевич уже болел и находился часто дома (болезнь очень была мучительной с точки зрения жутких и непроходящих болей). Мне было неудобно тревожить больного человека дома, но это его не останавливало, и он требовал приезжать к нему с докладом о делах (понимая, что это для меня жизненно важно) и считал себя ответственным за меня, как за любого человека, которого он брался учить и руководить его работой. В феврале 1984 г. вопрос об операции стал неотвратим, так как иначе он никогда бы не пошел на это в период до защиты его аспиранта – не важно кто бы это ни был. У меня защита была назначена на 9 апреля 1984 года, и Рафаил Яковлевич перед операцией сказал мне: «Не волнуйтесь, операция несложная, через две недели выйду из больницы и к 9 апрелю буду молодцом на защите».

Но, к сожалению, этого не случилось – его семья осиротела 3 марта 1984 г и мы все, его ученики, тоже.

Мне пришлось защищаться без руководителя, но заведующий кафедрой д.т.н. профессор Власов А. С. и ученый секретарь (теперь зав. кафедрой) д.х.н. профессор Беляков А. В. не оставили меня в беде. Я разослала рефераты на отзывы, были назначены официальные оппоненты – д.т.н. профессор И. И. Немец и к.т.н. Радюхин В. С.

Защита прошла успешно, и мне присвоили звание к.т.н.

Я благодарна всем работникам кафедры, в первую очередь, умным и тактичным профессорам периода моей учебы и работы в РХТУ им. Д. И. Менделеева (1969-1984 г.). Хотела рассказать об этом, но как-то не выжется, потому что каждый из них – это «Человек с Большой Буквы». Все равнялись на них – преподаватели, секретари, сотрудники и лаборанты. Надеюсь, что и сейчас студенты и аспиранты воспринимают жизнь в институте и на кафедре также (хотя это пишу по прошествии стольких лет и накопленного опыта). Тогда взгляд был такой: надо добиваться и бороться (и это в Советское время) за результаты, а все сейчас думают, что тогда все было просто, все раздавали бесплатно, без труда. Неправда, приходилось очень много работать, и это помогло, например, мне выжить в этих новых условиях российского капитализма, сделать карьеру руководителя ранга технического директора, решить многие свои жизненные проблемы самой и помочь многим другим.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Доктор технических наук, профессор, Рафаил Яковлевич Попильский был и навсегда останется в нашей памяти человеком, профессионализм, глубокая эрудиция и человеческие качества которого являются примером для ученых, работающих в области керамики. Его преданность и любовь к своей научной работе и внедрению ее результатов в производство служат образцом для коллектива кафедры, следовать которому мы пытаемся. Большой талант и разносторонность интересов позволило ему внести существенный вклад в развитие различных областей науки о керамике.

Педагогический дар Р. Я. Попильского позволил воспитать многих выдающихся учеников, которые искренне благодарны за возможность быть его учениками и продолжают его благородное дело.

Учебники, монографии, публикации Р. Я. Попильского и его учеников вносят заметный вклад в развитие керамической технологии. Его достижения в науке и написанные им статьи и книги – яркий пример нахождения эффективных решений, тщательного и ответственного отношения к эксперименту и интерпретации результатов.

Научное издание

**РАФАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ ПОПИЛЬСКИЙ (1912 - 1984)**  
**САМЫЙ ЭРУДИРОВАННЫЙ ПРОФЕССОР НА КАФЕДРЕ**

Составители

Беляков Алексей Василевич  
Лукин Евгений Степанович  
Макаров Николай Александрович,  
Захаров Александр Иванович  
Чернецкая Надежда Сергеевна  
Вартанян Мария Александровна  
Житнюк Сергей Викторович

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 28.10.2012 г. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 52.

Уч.-изд. л. 8,55. Тираж 300 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047, Москва, Миусская пл., 9