

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. К. ЯГОВДИК

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ПОДОБИЯ ВЛИЯНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ  
НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 13 IX 1948)

Вопрос о роли жидкой фазы в керамических изделиях неоднократно затрагивался в советской и иностранной литературе (1-4).

По идее М. А. Безбородова (5) изучение влияния жидкой фазы в огнеупорах, вследствие трудности экспериментирования при очень высоких температурах, производится совершенно новым в этой области методом подобия, который в других областях науки нашел себе весьма большое применение, например в теплотехнике.

В силикатных системах Г. Тамман, пользуясь методом подобия, изучал ряд свойств стекол на органических моделях, имеющих невысокие температуры плавления (6).

Автором настоящей статьи изучалось методом подобия влияние жидкой фазы на механическую прочность огнеупора при различных температурах. Исходным материалом для создания кристаллической фазы служил молотый шамот; веществом, моделирующим жидкую фазу, являлся каменноугольный пек. Изучалась физическая сторона явлений, но не учитывался химизм процесса, связанный с образованием жидкой фазы.

Методика. Шихта для изготовления образцов имела следующий гранулометрический состав (табл. 1).

Таблица 1

Крупность шамота в мм	Содержание в %	
	масса 1	масса 2
4,0—2,0	0,0	20,0
2,0—0,75	25,0	40,0
0,75—0,2	40,0	30,0
0,2	35,0	10,0

Измельченный пек просеивался через сито № 70. Прессование образцов производилось в нагретом состоянии, так как сухие порошкообразные компоненты не поддавались формованию, а введение связующих пластичных веществ исключалось, чтобы не создавать дополнительного фактора, влияющего на прочность.

Формовка образцов в виде цилиндров  $h = 5$  см и  $d = 5$  см производилась в металлических формах на 2-тонном прессе при давлении 75 кг/см<sup>2</sup>. Формы после заполнения шихтой выдерживались в сушильном шкафу в течение 45 мин. при температуре 110—115°. Исследова-

нию подвергались образцы с различным содержанием пека, а именно: 5, 10, 15, 20, 25 и 30 %, начиная с температуры 20° и до 100—110°, т. е. до температуры, при которой пек находился в подвижно-жидком состоянии.

Испытание механической прочности при разных температурах производилось на механическом прессе в специально сконструированной термокамере. Температура измерялась градуированным ртутным термометром.

Максимальное разрушающее усилие фиксировалось динамометром с точностью до 1 кг на общую поверхность образца. Скорость подъема температуры составляла 2° в мин.

По данным испытания были построены 6 кривых в координатах температура образца — разрушающее усилие при постоянном для каждой кривой содержании жидкой фазы. По этим кривым была построена сводная диаграмма зависимости механической прочности от процента содержания пека (жидкой фазы). Анализ кривых дает возможность сделать заключение, что по мере увеличения содержания жидкой фазы механическая прочность закономерно увеличивается не только для обычной, но и для повышенных температур. Однако это увеличение достигает определенного максимума, после которого начинается падение прочности при всех значениях температур.

В табл. 2 указаны средние значения разрушающих усилий при соответствующих температурах и процентном содержании жидкой фазы.

Таблица 2

Разрушающее усилие (в кг/см<sup>2</sup>)

Т-ра образца в °С	% п е к а					
	5	10	15	20	25	30
20	35,75	118,5	227,0	427,5	339,0	230,0
30	30,9	75,5	78,5	80,0	77,0	55,8
40	20,6	37,5	43,0	45,5	31,0	18,0
50	12,83	19,5	20,5	22,5	13,5	7,5
60	6,46	9,7	10,5	10,8	5,3	2,0
70	3,33	4,5	5,5	7,25	2,5	0,5
80	2,00	3,20	3,25	4,5	1,0	—
90	0,97	1,7	2,25	2,5	0,7	—
100	—	1,25	1,25	1,2	—	—
110	—	1,0	0,75	0,3	—	—

Из табл. 2 видно, что для испытанных шихт оптимальным количеством жидкой фазы является содержание пека 20 %, которое до температуры 90° соответствует максимуму значения механической прочности. Дальнейшее повышение температуры смещает максимум прочности в сторону меньшего содержания жидкой фазы. Наличие максимума прочности при 20 % не случайно; он имеет место и при изменении условий опыта, например при другой моделирующей жидкости, обладающей иной вязкостью, а также и при другой гранулометрии шамота. Так, были проделаны опыты для образцов с пеком, но с более крупной гранулометрией шамота, и для образцов двух гранулометрий, но с канифолью в качестве жидкой фазы при содержании ее 15, 20 и 25 %. И в данном случае максимум прочности соответствовал содержанию жидкой фазы 20 %, что видно из табл. 3\*.

Жидкая фаза в огнеупоре располагается в виде тончайших пленок вокруг частиц кристаллической фазы. Эти пленки являются средством

\* Для образцов с канифолью испытания проводились для мелкой гранулометрии при 50, 80 и 90°, для крупной — при 50°.

Разрешающее усилие в кг/см<sup>2</sup>

Т-ра образца в °С	Содержание жидкой фазы, %			Т-ра образца в °С	Содержание жидкой фазы, %		
	15	20	25		15	20	25
Образцы с пеком (крупная гранулометрия)				Образцы с канифолью (мелкая гранулометрия)			
30	77,2	78,5	63,5	50	21,75	30,0	13,0
40	33,3	34,7	23,0	80	1,0	1,10	0,0
50	11,3	13,3	9,5	90	0,2	0,0	0,0
60	6,1	8,0	4,0	Образцы с канифолью (крупная гранулометрия)			
70	2,25	3,4	2,25	50	19,25	22,0	10,5
80	1,60	2,0	1,25				
90	0,88	0,88	0,50				
100	0,75	—	—				

скрепления, цементации между собой отдельных разрозненных зерен шамота. Чем больше в изделии частичек шамота, окруженных пленками стекла, тем выше прочность изделия.

Толщина пленки также оказывает существенное влияние на силу сцепления частиц. Существует оптимальная толщина пленки, при которой силы сцепления достигают максимума. Исходя из этого, можно легко объяснить наличие максимума при 20% жидкой фазы. Недостаточное количество ее, например 5%, не обеспечивает полного обволакивания всех частиц пленкой и, следовательно, существуют участки, где зерна шамота весьма слабо соединены между собой и изделие имеет пониженную прочность. По мере увеличения содержания жидкой фазы число обволакиваемых частиц увеличивается, и при 20%, повидимому, происходит полное обволакивание частиц пленкой такой толщины, которая обеспечивает максимальную силу сцепления. Содержание сверх 20% создает слишком толстые пленки, которые при нормальной температуре сообщают изделию повышенную хрупкость, а при повышенных температурах играют роль «смазки», ускоряющей деформацию изделий.

Расчетным путем нами была определена толщина пленки пека для образца из более мелкой гранулометрии шамота, которая при содержании пека 2% оказалась равной 1 м.

В работе И. И. Китайгородского (7) указывается, что при рассмотрении стеклоцементного огнеупора под электронным микроскопом была установлена толщина пленки около 2 м.

Из сопоставления данных табл. 2 и 3 видно, что на механическую прочность очень сильно влияет гранулометрический состав шамота. С увеличением крупности шамота прочность уменьшается. Это объясняется, во-первых, тем, что крупность зерен снижает общую активную поверхность и число соприкосновений твердых частиц, окруженных пленкой жидкой фазы, что уменьшает силы сцепления и снижает прочность изделия. Во-вторых, при равном содержании жидкой фазы на меньшей поверхности зерен жидкая фаза располагается вокруг зерен шамота в виде пленок большей толщины, что отрицательно сказывается на прочности.

Из табл. 2 и 3 вытекает, что значение прочности для образцов с канифолью и пеком при одинаковых содержаниях и температурах различно, а именно: до 70° прочность образцов с канифолью значительно выше прочности образцов с пеком, а при температуре выше 70° наблюдается обратное явление, зависящее от изменения вязкости пека и канифоли при соответствующих температурах.

Нами изучалась вязкость этих веществ на консистометре Гепплера в интервале температур 30—110°. Результаты испытаний в абсолютных единицах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Т-ра опыта в °С	Вязкость пека в пузах	Вязкость канифоли в пузах
30	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,24 \cdot 10^{11}$
40	$3,97 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^9$
50	$1,92 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^7$
60	$1,45 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$
70	$2,0 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
80	$2,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
90	$3,0 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^3$
100	$6,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
110	$1,9 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^1$

Из табл. 4 видно, что до 70° вязкость канифоли выше вязкости пека, при 70° они почти равны, а выше 70° вязкость канифоли резко падает по сравнению с вязкостью пека.

Такое поведение жидкой фазы сказалось на поведении всей системы в целом: чем выше ее вязкость, тем меньшее количество ее надо для обеспечения одной и той же прочности (при условии полного обволакивания частиц) и, наоборот, чем ниже вязкость, тем меньше жидкой фазы надо для сохранения той же прочности.

Выводы. 1. Отсутствие жидкой фазы в огнеупоре лишает его требуемой прочности и тем самым ставит предел его применению.

2. По мере увеличения жидкой фазы механическая прочность возрастает как при нормальной, так и при повышенных температурах.

3. Увеличение содержания жидкой фазы имеет предел, при котором прочность изделий достигает максимума и за которым сопротивляемость изделий действию нагрузки резко падает. При температурах выше 90°, когда пек и канифоль переходят в жидко-подвижное состояние, этот предел перемещается в сторону меньшего содержания жидкой фазы.

4. Механическая прочность зависит от гранулометрического состава. Крупный состав шамота уменьшает общую активную поверхность, число соприкосновений окруженных пленкой частиц, и тем самым уменьшает силу сцепления частиц между собой.

5. Прочность изделий находится в прямой зависимости от вязкости жидкой фазы — чем выше вязкость, тем прочнее изделие.

Белорусский политехнический институт  
г. Минск

Поступило  
30 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Е. Грум-Гржимайло, Пламенные печи, ч. III, 1932. <sup>2</sup> А. А. Байков, Собр. тр., 5, изд. АН СССР, 1948. <sup>3</sup> М. А. Безбородов, Изв. Туркменск. филиала АН СССР, № 5—6 (1945). <sup>4</sup> А. И. Августиник, Огнеупоры, № 6 (1947). <sup>5</sup> М. А. Безбородов, ДАН, 59, № 6 (1948). <sup>6</sup> Г. Тамман, Сб. Строевые стекла, 1933, стр. 31. <sup>7</sup> И. И. Китайгородский, Стекольн. и керамич. промышл., № 4—5 (1946).