

УДК 666.762.1:666.792.32

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМОБЕТОНОВ (Обзорная статья)

Показана эффективность незначительных добавок глины и каолинов применительно к получению формованных и неформованных керамобетонных составов, основанных на применении ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного, высокоглиноземистого и корундового составов. Эти добавки могут вводиться в составе как ВКВС, так и формовочных систем при изготовлении керамобетонных. Добавки глины особенно эффективны при изготовлении монолитных футеровок на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ методом вибропневмотрамбования. Посредством введения добавок представляется возможность улучшить реологические свойства как исходных ВКВС различного состава, так и матричных систем керамобетонных, формируемых различными методами.

Ключевые слова: ВКВС, каолин, керамобетон, прессование, реологические свойства.

В обзорной статье [1] приведены и проанализированы сопоставительные данные по основным характеристикам и показателям природных (глины) и искусственных керамических вяжущих. При этом была отмечена возможность и целесообразность сочетания сравниваемых типов вяжущих. Актуальность данного научного и технологического направления в области огнеупоров следует из того факта, что в промышленной технологии производства как формованных, так и неформованных огнеупоров, основанных на применении ВКВС кремнеземистого, высокоглиноземистого и корундовых составов, в качестве одного из компонентов используются добавки огнеупорной глины [2–13].

МАТЕРИАЛЫ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СОСТАВОВ

Результаты первых исследований по влиянию добавок глины и каолинов на свойства ВКВС и отливок на их основе были опубликованы в 1974 г. [14]. Параллельно с другими системами в данной работе были изучены реологические и технологические свойства смешанных суспензий кварцевого стекла и каолина. Основным вариантом подготовки смешанных суспензий, использованный в данном исследовании, заключался в раздельном приготовлении

двух суспензий с их последующим смешиванием в различных пропорциях. Аналогичный способ был использован и в последующих работах.

Характер реологического поведения (зависимость вязкости от напряжения сдвига) исходных суспензий каолина, кварцевого стекла и их смесей показан на рис. 1. Каолиновая суспензия (см. рис. 1, кривая 2) обладает отчетливо выраженным тиксотропным характером течения с падением вязкости от максимальной до минимальной более чем на три порядка. Суспензия кварцевого стекла (см. рис. 1, кривая 1) обладает незначительной дилатансией. В зависимости от количества введенной суспензии каолина вязкость смесей и характер их течения неоднозначно изменяются. Так, при объемном содер-

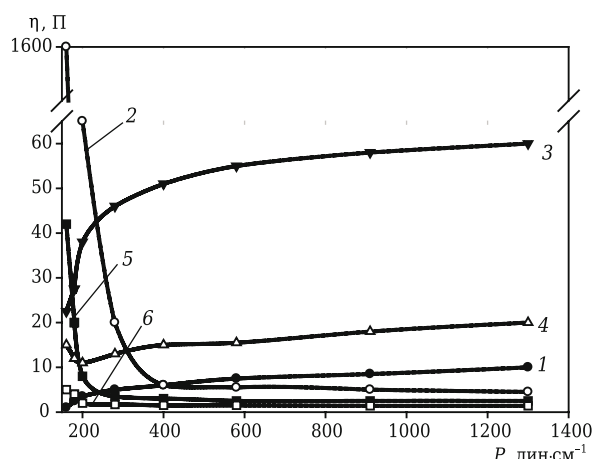


Рис. 1. Зависимость вязкости η в системе каолин – SiO_2 (кварцевое стекло) от напряжения сдвига P суспензий SiO_2 (1), каолина (2) и их смесей при объемном содержании каолина 4,9 (3), 21,5 (4), 85 (5) и 68 % (6)



Е. Ю. Пивинский

E-mail: pivinskii@mail.ru

жании каолина 4,9 % (см. рис. 1, кривая 3) отмечается сильно выраженная дилатансия, а при 21,5 % (см. рис. 1, кривая 4) вязкость резко падает и переходит в тиксотропно-дилатантный тип течения.

Применительно к технологии получения безобжиговых материалов, упрочняемых химическим активированием контактных связей (УХАКС-керамика), в работе [15] предпринята попытка сочетания двух типов керамических вяжущих — на основе ВКВС кварцевого песка и каолина. Раздельно приготовленные суспензии кварцевого песка и каолина, стабилизированные в щелочной области pH, смешивали в различных соотношениях с определением характеристик полученных суспензий и отливок на их основе. Было установлено, что по мере роста содержания каолина пористость отливки повышается, а предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ понижается. Следует отметить, что при содержании в системе каолина менее 50 % образцы приобретали водостойкость, что позволило осуществлять их упрочнение по УХАКС-механизму [2, 3]. Кроме того, введение каолина в ВКВС существенно изменяет их реологические и седиментационные свойства [15].

Детальные исследования свойств смешанных вяжущих в системе ВКВС кварцевого песка – огнеупорная глина, а также эффективности применения добавок огнеупорной глины в процессах формования кремнеземистых керамобетонов проведены в работах [16–18]. Практическая значимость исследуемой системы обусловлена широким применением в качестве неформованных огнеупоров масс на основе кварцевых песков или кварцитов с добавкой огнеупорных глин. Массы предназначены для монолитной футеровки тепловых агрегатов индукционных и фриттоварочных печей, а также используются в качестве формовочных смесей в литейном производстве.

Для исследований применяли кварцевый песок (96,8 % SiO_2) и латненскую огнеупорную глину марки ЛТ-1 (около 40 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), характеризующуюся содержанием частиц до 1 мкм 52 % и наночастиц (менее 0,1 мкм) 20 %. Суспензия кварцевого песка была получена методом мокрого измельчения в шаровой мельнице и последующей стабилизацией посредством гравитационного механического перемешивания [2, 3]. Суспензию глины получали методом суспендирования в воде с отрегулированным значением pH и с постепенным насыщением твердой фазой при механическом перемешивании. При этом значение pH суспензий выдерживалось в пределах 9,2–9,5, что для данных литейных систем соответствует их максимальному разжижению. Исходные суспензии SiO_2 и огнеупорной глины характеризовались плотностью 2,13 и 1,63 г/см³, что соответствует объемной концентрации C_v 0,68 и 0,38, влажности 15 и 38 % соответственно.

Суспензия SiO_2 характеризовалась дилатантным типом течения, а глина — тиксотропным (см.

рис. 1). При изучении отливок, полученных шликерным литьем, было установлено, что при содержании 3–5 % глины в смешанных суспензиях понижается пористость и повышается прочность высушенных отливок по сравнению с исходными значениями для ВКВС SiO_2 (рис. 2). Отливки на основе глин, несмотря на высокую пористость (34 %), характеризуются существенно большим значением $\sigma_{изг}$ (до 6,5 МПа), чем ВКВС на основе SiO_2 (3 МПа). Данное отличие обусловлено существенно большим содержанием наночастиц в глине (20 %) по сравнению с 4 % для ВКВС SiO_2 .

В процессе обжига значительное влияние на показатели пористости и прочности при изгибе оказывает содержание глины в смешанных суспензиях до 5–10 % [18]. При температурах обжига 1000–1300 °С при содержании глины 5 % пористость образцов уменьшается на 2–5 % (рис. 3). В интервале содержания глины до 10 % для температур обжига 1200, 1300 °С показатели $\sigma_{изг}$ увеличиваются в 1,5 раза (см. рис. 3, б, кривые 3 и 4). Если при температурах обжига 1100 и 1200 °С для образцов на основе глины достигаются более высокие значения $\sigma_{изг}$, чем на основе ВКВС кварцевого песка, то при 1300 °С максимальная прочность достигается для состава, содержащего 10 % глины. Следует отметить, что при этом сравниваемые образцы характеризуются открытой пористостью 14 и 6 % соответственно.

Рассмотренная эффективность добавок огнеупорной глины применительно к ВКВС кварцевого песка была обнаружена и в последующих исследованиях процессов статического прессования и виброформования кремнеземистых керамобетонов [17]. В качестве заполнителя для их получения использовали полидисперсный кварцевый песок (0,1–2,0 мм).

Сопоставительные данные по влиянию давления при прессовании на показатели пористости образцов, отформованных из масс различной

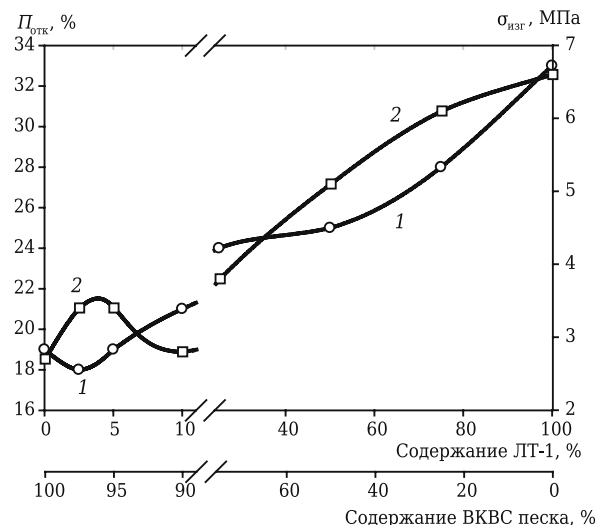


Рис. 2. Зависимость $P_{отк}$ отливки (1) и $\sigma_{изг}$ после сушки (2) от соотношения компонентов в смешанных суспензиях

влажности, как полученных на основе ВКВС кварцевого песка, так и содержащих 5 % огнеупорной глины, показаны на рис. 4. Состав матричной системы исходных масс оказывает исключительное

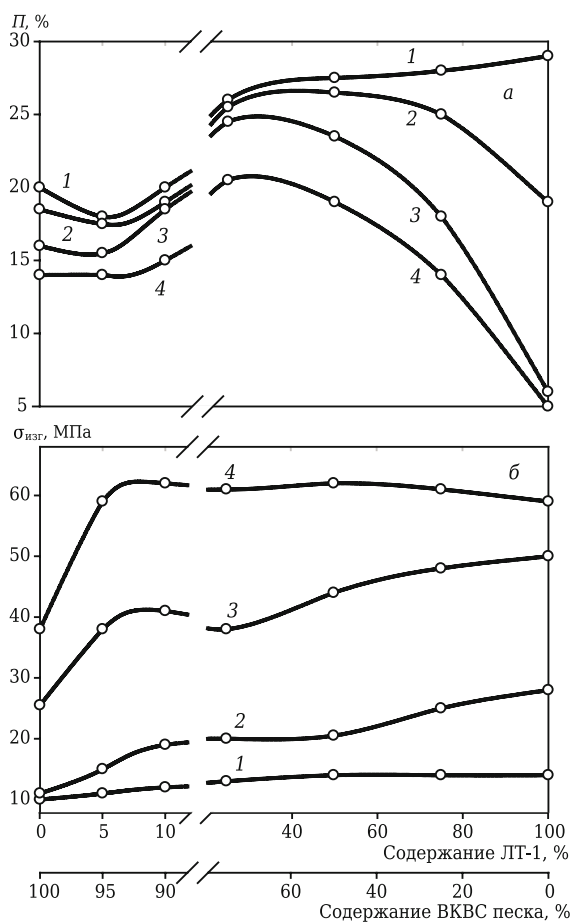


Рис. 3. Зависимость $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) образцов от соотношения компонентов в материалах, обожженных при разных температурах: 1 — 1000 °C; 2 — 1100 °C; 3 — 1200 °C; 4 — 1300 °C

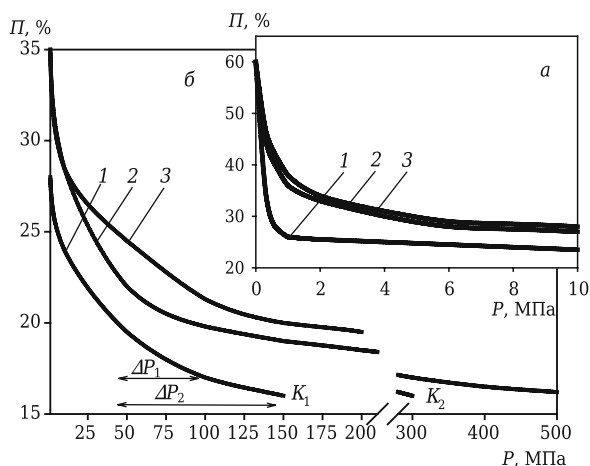


Рис. 4. Влияние давления прессования в области $P = 0-10$ МПа (а) и $P = 1-500$ МПа (б) на пористость P прессовки из формовочных систем с $m_b = 24$ % на основе вяжущих с добавкой глины при влажности смеси 5,25 % (1), 3,6 % (2) и без добавки глины при влажности смеси 5,2 % (3)

влияние на кинетику уплотнения. При соответствующих значениях P для массы на основе ВКВС кварцевого песка (см. рис. 4, кривая 3) отмечают большие значения пористости по сравнению с массами на основе вяжущих с добавкой глины (см. рис. 4, кривые 1, 2) не только для случая масс с сопоставимым значением влажности (см. рис. 4, кривые 1, 3), но и для случая массы с низкой (3,6 %) влажностью (см. рис. 4, кривая 2). Сопоставление кривых 1 и 3 показывает, что заданная пористость для формовочной системы, соответствующей кривой 1, достигается при значении P , которое в 3,5 раза ниже, чем для формовочной системы, соответствующей кривой 3 (ΔP_2). Если критическое значение P для кривой 1 соответствует 150 МПа (K_1), то для кривой 3 — 300 МПа (K_2), что свидетельствует об исключительной эффективности добавки глины в качестве пластификатора массы при статическом прессовании.

Сопоставительные данные по влиянию массовой доли матричной системы (вяжущего) m_b двух видов на показатели пористости образцов, полученных из масс с равной влажностью (5 %) как статическим прессованием, так и вибропрессованием, показаны на рис. 5. При значениях m_b выше 15 % при вибропрессовании ($P = 0,3$ МПа) для образцов всех составов достигаются меньшие значения пористости, чем для прессованных при $P = 150$ МПа.

При сопоставимой влажности для масс на основе формовочных систем с добавкой в ВКВС 5 % глины равные значения пористости при статическом прессовании достигаются при давлениях, которые в 3–4 раза ниже таковых для масс без добавки глины. При оптимальных составах и параметрах формования методом вибропрессования при низких (0,3 МПа) давлениях прижима достигнуты значения пористости 11,5–13 %, а при статическом прессовании (P до 500 МПа)

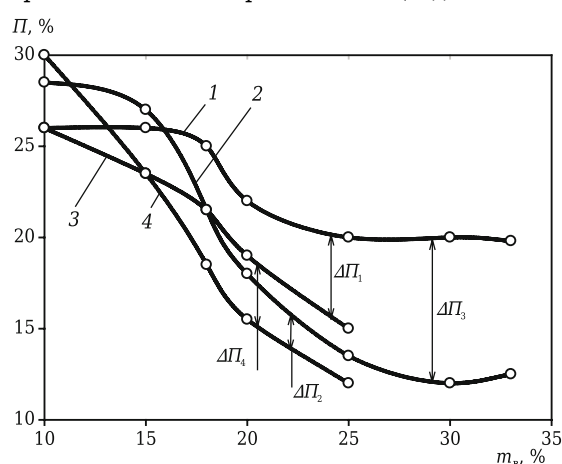


Рис. 5. Влияние массовой доли вяжущего m_b в исходной формовочной системе на показатели P после сушки материалов, полученных статическим прессованием при $P = 150$ МПа (1, 3) и вибропрессованием при $P = 0,3$ МПа (2, 4), для составов на вяжущем из ВКВС кварцевого песка (1, 2) и с добавкой 5 % огнеупорной глины (3, 4)

— 15–16 %. Этот достигнутый эффект объясним не только специфической пластичностью глины, но и тем обстоятельством, что ее введение в состав ВКВС кардинально меняет ее реотехнологические свойства — дилатантный характер течения, затрудняющий уплотнение материала при прессованиях, переходит в тиксотропный или тиксотропно-дилатантный [2, 3].

При изучении влияния температуры обжига на показатели пористости и прочности кремнеземистых керамобетонов установлено, что для термообработанных керамобетонов минимальные значения пористости и максимальные значения прочности характерны для материалов с содержанием вяжущего 20–30 %. Максимальной прочностью характеризуются виброформованные материалы на вяжущем с добавкой огнеупорной глины [18].

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ И КОРУНДОВЫХ КЕРАМОБЕТОНОВ

Добавки огнеупорных глин являются наиболее эффективными в промышленном производстве набивных желобных масс в системе Al_2O_3 – SiO_2 – SiC – C [2–11]. Их производство в широком промышленном масштабе осуществляется на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) как матричной системы и полифракционного, преимущественно бокситового, заполнителя (0,1–7,0 мм). В качестве пластифицирующего компонента в массах данного состава применяют добавки огнеупорной глины, вводимые в количестве 2–3 % от общей массы в процессе смешения с заполнителем и ВКВС в катковом смесителе [2–4, 6]. Процесс уплотнения массы при изготовлении монолитных футеровок осуществляют методом набивки — послойным вибропневмотрамбованием [4]. Пластифицированные массы при этом уплотняют до значений исходной пористости, достигаемой при статическом прессовании с удельным давлением 150–200 МПа. На рис. 6 показаны интегральные кривые зернового распределения всех компонентов, входящих в состав набивных масс, которые в процессе монолитного футерования уплотняют посредством вибропневмотрамбования. Нижнеувельская глина характеризуется высокой степенью дисперсности — содержание наночастиц (менее 0,1 мкм) составляет около 35 %, а медианный диаметр частиц $D_m = 0,2$ мкм. Высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС), вводимое в состав мелкой загрузки в виде слива (отход производства кварцевых огнеупоров, формуемых центробежным методом [2, 3, 8]), характеризуется содержанием наночастиц около 7 % и $D_m = 1,0$ мкм, а максимальный диаметр не превышает 10 мкм (см. рис. 6, кривая 2). В ВКВС композиционного состава (см. рис. 6, кривая 3) содержание частиц менее 1 мкм составляет 15 %, а $D_{\max} = 100$ мкм. С учетом

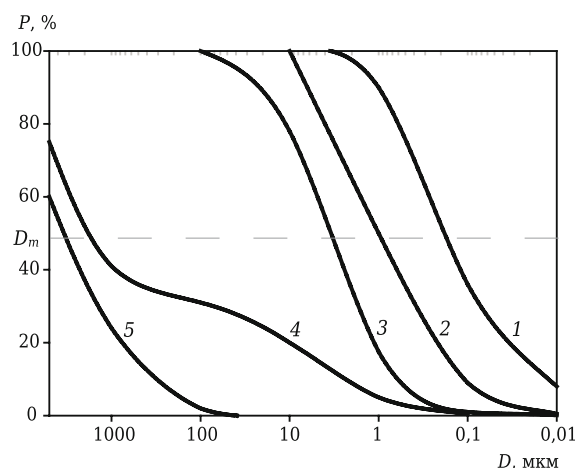


Рис. 6. Интегральные кривые зернового распределения частиц: 1 — нижнеувельской глины; 2 — высокодисперсной суспензии кварцевого стекла (ВДКС); 3 — модифицированной ВКВС боксита; 4 — массы; 5 — заполнителя

того, что содержание матричной системы (ВКВС) в составе формовочной массы составляет 27–30 %, содержание в ней матричных частиц составляет 30 %. Кроме ВКВС в состав входят и добавки огнеупорной глины, и их содержание в матричной системе находится в пределах 6–8 %. Как и в процессах статического прессования [2, 3, 19–21], в данном случае их наличие в составе формовочных систем обеспечивает повышенную степень уплотнения массы за счет эффекта ее пластификации. Несмотря на наличие указанного содержания добавок огнеупорной глины в матричной системе керамобетонных масс, показатели их деформации под нагрузкой, как правило, находятся в интервале 1600–1650 °C [1, 3–5, 8]. Обусловлено это процессом вторичного муллитообразования за счет преимущественного взаимодействия SiO_2 (ВДКС) с высокодисперсными частицами боксита, что сопровождается эффектом объемного роста материала, компенсирующего процесс усадки. Кроме того, аналогичный эффект роста характерен и для SiC , входящего в состав как матричной системы, так и заполнителя этих масс. Рост при этом обусловлен его окислением при нагреве с переходом в SiO_2 , а затем и в муллит.

В работах [2, 4] при изучении продолжительного хранения и замораживания набивных масс был обнаружен и изучен весьма существенный эффект, определяемый наличием в их составе добавки огнеупорной глины. С учетом того, что использование желобных масс осуществляется и в зимнее время, было изучено влияние замораживания на их свойства.

Герметически закрытую пробу массы подвергли замораживанию до минус 20–25 °C с 5-й по 8-ю неделю хранения с последующим оттаиванием при +20 °C. Затем пробу распаковали, усреднили перемешиванием и сформовали образцы для исследования их свойств. Технологические свойства

размороженной массы не отличались от свойств исходной, но показатели пористости образцов из набивной массы оказались на 1,5–2,0 % ниже, а значение предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ термообработанных при 1000 °С образцов достигало 120 МПа, что более чем в 1,2 раза превышает $\sigma_{сж}$ исходных образцов. Понижение пористости, а также повышение $\sigma_{сж}$ происходит в связи с эффектом вылеживания или замораживания массы, что по-

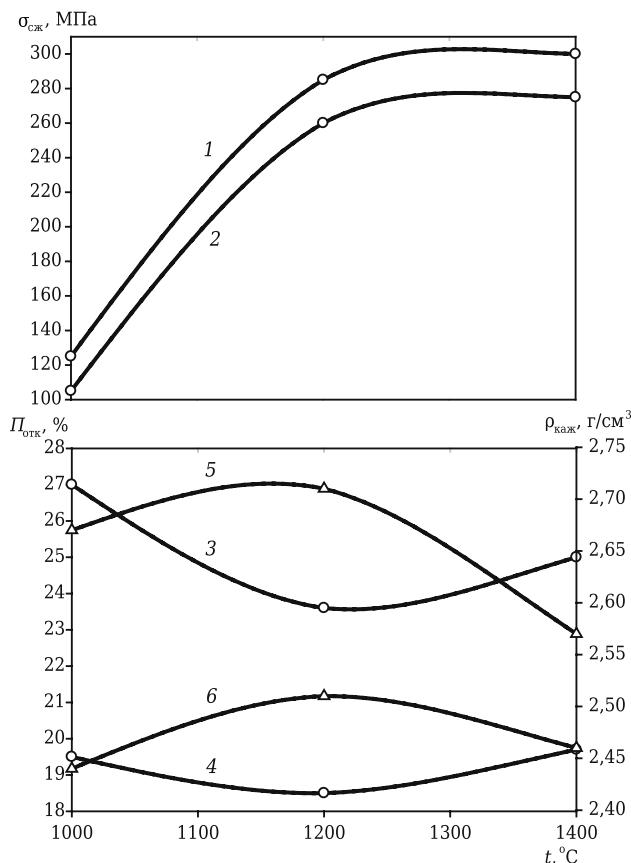


Рис. 7. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на $\sigma_{сж}$ (1, 2), $P_{отк}$ (3, 4) и $\rho_{каж}$ (5, 6) образцов в виде цилиндров на основе ВКВС боксита с добавкой огнеупорной глины (1, 4, 5) и без нее (2, 3, 6) при $P_{уд} = 100$ МПа

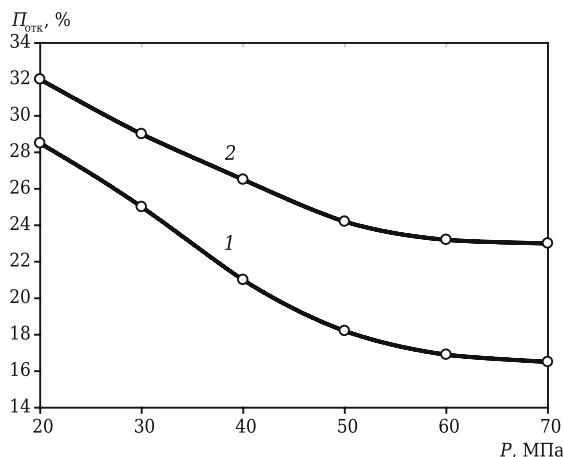


Рис. 8. Влияние P на $P_{отк}$ образцов на основе ВКВС боксита, пластифицированной огнеупорной глиной (1) и без нее (2), после обжига в динасовой печи

зволяет глинистой составляющей за счет повышенной степени диспергации частиц придать массе более пластичные свойства. Качество набивки такой массы существенно лучше.

Следует отметить и тот факт, что наличие добавок огнеупорной глины в матричной системе масс для монолитных футеровок способствует достижению требуемой для них прочности при пониженных (900–1000 °С) температурах, достигаемых в процессе предварительного разогрева [2–5, 13].

Весьма эффективными являются незначительные (1–2 %) добавки огнеупорных глин в массовом производстве керамобетонных виброформуемых крупногабаритных фасонных огнеупоров разного назначения, а также пресованных корундомуллитовых изделий марок МКТП-85, МКБУ-80 и других [2, 6–10, 13].

Эффективность добавок огнеупорной глины применительно к процессу статического прессования гранулированных масс на основе ВКВС композиционного состава (боксит, ВДКС, глинозем) изучена в публикациях [3, 19, 20]. При этом огнеупорную глину ЛТ-1 (40 % Al_2O_3) в количестве 3 % вводили в виде предварительно полученной суспензии, которую совместно с добавкой Castament (0,1 %) смешивали с ВКВС. Исходные пресс-порошки получали в результате частичной подсушки смешанной суспензии влажностью 12–13 % до конечной 6–7 % с последующим гранулированием. Параллельно изучали массы без пластифицирующей добавки глины.

Исключительное влияние пластифицирующей добавки огнеупорной глины на пористость, плотность и прочность образцов на основе ВКВС боксита, содержащих 10 % ВДКС и отпрессованных под давлением 100 МПа, показано на рис. 7. У термообработанных при 1000 °С образцов, полученных из пластифицированных ВКВС боксита (см. рис. 7, кривая 4), $P_{отк}$ на 7,0–7,5 % ниже, чем у аналогичных образцов без добавки глины (см. рис. 7, кривая 3). Несколько меньшая разница в показателях $P_{отк}$ отмечается у образцов, термообработанных при 1200–1400 °С. В соответствии с этими показателями изменяется и кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ (см. рис. 7, кривые 5 и 6). Если у образцов, термообработанных при 1200 °С, по сравнению с образцами, термообработанными при 1000 °С, $\rho_{каж}$ возрастает, то после термообработки при 1400 °С она уменьшается. Образцы уже после термообработки при 1000 °С характеризуются значительным $\sigma_{сж}$ (100–120 МПа). После обжига при 1200 °С $\sigma_{сж}$ повышается более чем в 2 раза (260–290 МПа). Характерно, что разница в показателях $\sigma_{сж}$ у образцов с добавкой глины и без нее незначительна и не превышает 20 %.

Рассмотренный эффект пониженной пористости прессовок, полученных на основе масс с пластифицирующей добавкой огнеупорной глины (рис. 8), в еще более значительной степени проявляется у материалов с максимальными температу-

рой и продолжительностью термообработки в ди-насовой печи (около 1400 °С). Эффект уменьшения $\Pi_{\text{отк}}$ возрастает у образцов, отпрессованных при высоких значениях P . Так, если при $P = 20$ МПа разница $\Pi_{\text{отк}}$ образцов составляет 3,5 %, то при увеличении P до 75–100 МПа она достигает 6–7 %.

В отличие от латенской глины, использованной в работах [16–18], в исследованиях [21] по получению корундовых и корундомуллитовых керамобетонов для получения пластифицированных ВКВС боксита использовали нижеуельскую огнеупорную глину, отличающуюся повышенным (до 35–40 %) содержанием наночастиц. Это позволило достигнуть требуемого эффекта пластификации ВКВС при пониженном содержании глины до 3 %, а формовочных систем для прессованных керамобетонов — до 1 %. Сопоставительные данные по прессованию образцов керамобетонов, полученных из пластифицированных масс (1 % глины), показаны на рис. 9.

Максимальная степень уплотнения изученных систем (примерно в 2 раза) происходит уже при $P = 10$ –15 МПа. Значительная разница в уплотнении исходной (см. рис. 9, а, кривая 1) и пластифицированной (см. рис. 9, а, кривая 2) смеси отмечается при повышенных давлениях прес-

сования. Достигнутая для исходной смеси при $P = 300$ МПа пористость 18 % (см. рис. 9, а, кривая 1) для пластифицированной смеси достигается уже при $P = 50$ МПа (см. рис. 9, а, кривая 2), т. е. при 6-кратном уменьшении давления прессования.

Кривые уплотнения изученных формовочных систем в достаточно широком интервале давления (5–400 МПа) показывают прямолинейную зависимость от логарифма давления (см. рис. 9, б), как это следует из известного уравнения А. С. Бережного [22]:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P,$$

где Π — пористость, %; P — давление прессования, МПа; a и b — постоянные (константы).

Согласно этой зависимости, любой геометрической прогрессии в приросте давлений соответствует лишь арифметическая прогрессия в изменении пористости. При этом для прямых 1 и 2 рис. 9, б отмечается существенное различие в константе b , характеризующей способность конкретной формовочной системы уплотняться под давлением. Чем выше константа b , определяемая углом наклона прямых, тем ниже пористость прессовки с ростом давления. Приведенные данные свидетельствуют о значительной эффективности применения пластифицированных ВКВС боксита не только для прессованных, но и для набивных (уплотнение

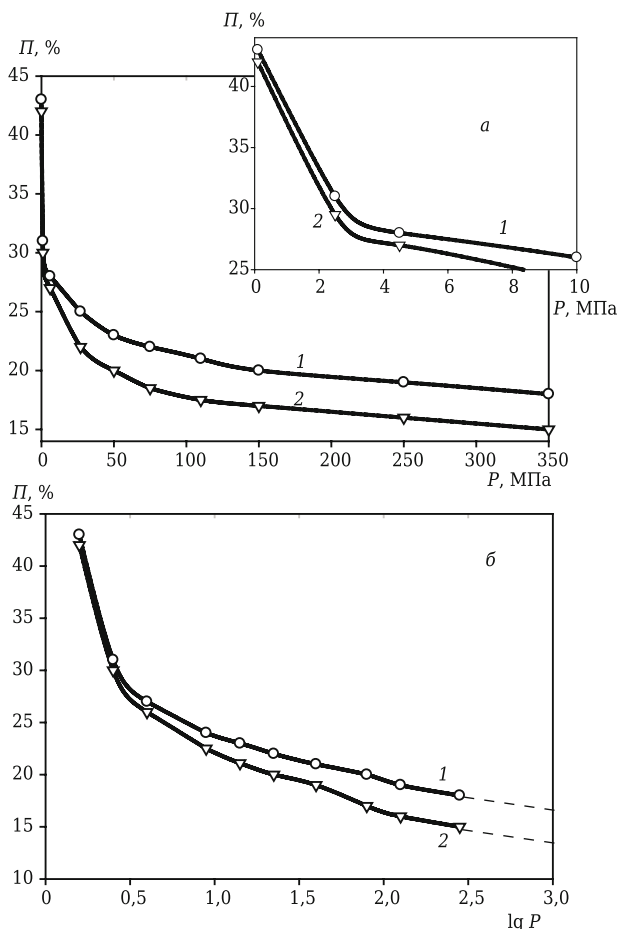


Рис. 9. Влияние давления прессования P (а) и $\lg P$ (б) на пористость прессовок Π из формовочных систем влажностью 4,7 % без добавки (1) и с добавкой 1 % глины (2)

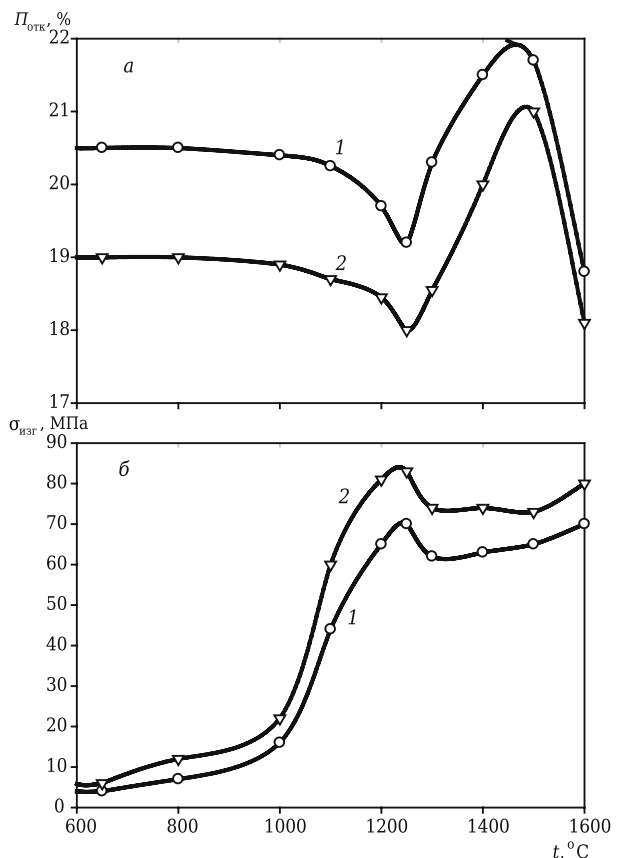


Рис. 10. Влияние температуры обжига t на $\Pi_{\text{отк}}$ (а) и $\sigma_{\text{изг}}$ (б) отливок на основе исходных ВКВС (1) и с добавкой 1 % огнеупорной глины (2)

пневмотрамбованием) керамобетонов. Характерно, что благодаря пониженной P показатели $\sigma_{сж}$ обожженных при 1200 °С образцов, полученных из пластифицированных масс, оказались почти в 2 раза выше по сравнению с исходными — 100 и 55 МПа соответственно [21].

В работах [3, 23, 24] при получении смешанных ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС и корундовых керамобетонов на их основе изучено влияние добавки (1–2 %) огнеупорной часовоярской глины на свойства как ВКВС, так и керамобетонов. Установлено, что введение 1 % добавки огнеупорной глины способствовало повышению седиментационной устойчивости ВКВС и заметному (на 1,5 %) понижению пористости оливок. Разница в пористости сохраняется вплоть до температуры обжига 1500 °С (рис. 10, а). Заметное уменьшение пористости образцов (до 19,0 и 17,8 % для кривых 1 и 2 рис. 10) отмечается в области температур обжига до 1250 °С. При повышении температуры до 1500 °С отмечается значительное увеличение пористости (примерно на 3 %) за счет объемного роста материала в процессе интенсивного мулитообразования. Аналогичные закономерности характерны и для показателей механической прочности обожженных образцов (рис. 10, б).

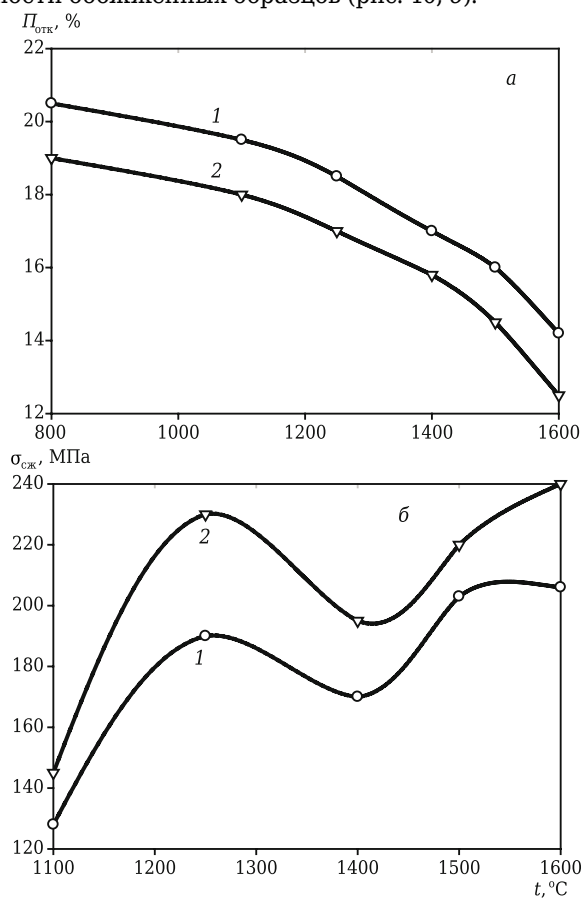


Рис. 11. Влияние температуры обжига t на $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) прессованных под давлением 200 МПа образцов мелкозернистых керамобетонов с содержанием матричной системы 35 % без добавки (1) и с добавкой 1 % огнеупорной глины (2)

В интервале температур обжига 1000–1250 °С отмечается резкий рост $\sigma_{изг}$ (в 3–4 раза) для образцов сравниваемых составов. Интервалу температур интенсивного мулитообразования (1250–1500 °С), сопровождающегося ростом пористости, закономерно соответствует участок падения $\sigma_{изг}$ на 15–25 %. При повышении температуры обжига до 1600 °С отмечается значительное понижение пористости за счет спекания уже замуллитизированного материала. При этом показатели $\sigma_{изг}$ становятся сопоставимыми с величинами для образцов, обожженных при 1250 °С.

Аналогичное влияние добавки огнеупорной глины оказывают и на свойства корундовых керамобетонов, отформованных методом статического прессования [23, 24]. На рис. 11 показано влияние температуры обжига на показатели $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ образцов корундового керамобетона, содержащего 65 % полифракционного заполнителя (0,06–1,5 мм) на основе электрокорунда. При всех температурах обжига образцы с добавкой огнеупорной глины характеризуются пониженной (на 1,5 %) пористостью. Это обуславливает и их повышенную механическую прочность. Максимальная разница (20 %) в показателях $\sigma_{сж}$ отмечается для образцов после обжига при 1250 °С (см. рис. 11, б). Максимального значения $\sigma_{сж}$ достигает после обжига при 1600 °С — 207 и 240 МПа для кривых 1 и 2 на рис. 11, б соответственно. Следует отметить, что достигнутые величины $\sigma_{сж}$ для полученных в настоящей работе корундовых керамобетонов существенно превосходят показатели для высокоглиноземистых керамобетонов на основе ВКВС боксита, содержащих высокодисперсное кварцевое стекло или кварцевый песок, и бокситового заполнителя с размером частиц 0,1–3,0 мм [25]. Показатели $\sigma_{сж}$ образцов этих керамобетонов после обжига при 1250–1400 °С находились в пределах 80–110 МПа [24, рис. 2], что примерно в 1,5 раза ниже по сравнению с $\sigma_{сж}$ аналогичных среднезернистых корундовых керамобетонов [24].

Результаты детальных исследований структурно-механических, реологических свойств огнеупорных пластичных масс на основе ВКВС различного состава опубликованы в работах [3, 26–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к получению как формованных, так и неформованных керамобетонов, основанных на применении ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного, высокоглиноземистого и корундового составов, показана эффективность незначительных добавок глин и каолинов. Добавки могут вводиться в составе как ВКВС, так и формовочных систем при изготовлении керамобетонов. Показано, что добавки глины особенно эффективны при изготовлении монолитных футеровок на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ методом вибропневмотрамбования. Посредством введения

добавок представляется возможность улучшить реотехнологические свойства как исходных ВКВС различного состава, так и матричных систем керамобетонов, формуемых различными методами.

Работа выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ имени В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 6. Сопоставительная оценка природных (глины) и искусственных керамических вяжущих (ВКВС) / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 9. — С. 25–31.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 688 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
4. **Grishpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 104–108.
5. **Гришпун, Е. М.** Набивные массы на основе ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
6. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 52, № 5/6. — P. 209–216.
7. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных масс на основе модифицированных ВКВС боксита в желобах доменных печей / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
8. **Гришпун, Е. М.** Перспективы производства и эксплуатации новых видов огнеупоров ОАО «Динур» / Е. М. Гришпун, Л. А. Гороховский, А. М. Карпец [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 100–102.
9. **Гороховский, А. М.** Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур» / А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 15–21.
10. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий производства и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, Л. А. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
12. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

10. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28.
11. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2020. — № 2. — С. 115–125.
12. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
14. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
15. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
16. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and technological properties of mixed suspensions of refractory components / Yu. E. Pivinskii, A. I. Natsenko // Refractories. — 1974. — Vol. 15, № 11/12. — P. 710–716.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и технологические свойства смешанных суспензий на основе огнеупорных компонентов / Ю. Е. Пивинский, А. И. Наценко // Огнеупоры. — 1974. — № 11. — С. 49–55.
18. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. General characteristics of the binder systems / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 3, № 11. — P. 673–681.
19. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Общие характеристики вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 12. — С. 1–8.
20. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). 3. Properties of mixed binders in the system of quartz sand HCBS and refractory clay / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 7/8. — P. 315–319.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). 3. Свойства смешанных суспензий в системе ВКВС кварцевого песка – огнеупорная глина / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 8. — С. 22–26.
22. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Study and comparative evaluation of methods for molding silica ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 9/10. — P. 374–379.
23. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Изучение и сопоставительная оценка способов формования кремнеземистых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 10. — С. 6–11.
24. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). The

effect of heat treatment temperature on the strength properties of siliceous ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 7/8. — P. 231–236.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). О влиянии термообработки на прочностные свойства кремнеземистых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 7. — С. 11–16.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Press-Molding of high-alumina ceramic castables. 1. Compaction and properties of matrix systems based on mixed HCBS of composition: bauxite, quartz glass, and commercial alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 220–224.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 1. Уплотнение и свойства матричных систем на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, технический глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 5. — С. 39–44.

20. **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, and their binary mixtures / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 396–402.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 2. Уплотнение и свойства материалов на основе пластифицированных ВКВС боксита, реактивного глинозема и бинарных смесей / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 25–31.

21. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-millite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.

22. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.

23. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд — высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

24. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and preoptics of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.

25. **Pivinskii, Yu. E.** Study of compaction high-alumina ceramoconcretes. 4. The effect of firing temperature on the properties of a matrix system and on ceramoconcrete / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 302–309.

Пивинский, Ю. Е. Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 4. Влияние температуры обжига на свойства матричной системы и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 29–37.

26. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory plastic mixtures based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). 1. Structural and mechanical properties of suspensions (pastes) of refractory clays / Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 125–130.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). I. Структурно-механические свойства суспензий (паст) огнеупорных глин / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 4. — С. 14–19.

27. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). II. Structural and mechanical properties of plasticized HCBS in the system SiO_2 — clay / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 106–110.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). II. Структурно-механические свойства пластифицированных ВКВС в системе SiO_2 — глина / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 3. — С. 17–20.

28. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). III. Structural-mechanical properties of plasticized masses based on bauxite HCBS and characterization of materials derived from them / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 151–156.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). III. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС боксита и некоторые характеристики материалов на их основе / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 4. — С. 18–23.

29. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LABLAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.

30. **Неверова, Е. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих на основе силикатных материалов для производства керамики / Е. В. Неверова, В. А. Дороганов, С. Станкович // Строительные материалы и изделия. — 2018. — Т. 1, № 3. — С. 11–16. ■

Получено 06.09.20

© Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин, 2020 г.