

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

¹ ООО НВФ «Керамбет–Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.11+666.324].004.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе*

Приведены примеры эффективности добавок огнеупорных глин в технологии ВКВС и керамобетонов. Изучены свойства отливок, полученных методом шликерного литья на основе ВКВС композиционного состава в системе боксит – высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) и добавки огнеупорной глины (1–10 %). При помощи высокотемпературного дилатометра изучено влияние непрерывного неизотермического нагрева до 1500 °С на линейные размеры образцов. Полученные данные сопоставлены с кажущейся пористостью образцов после их изотермического обжига с выдержкой 1 ч в интервале 800–1500 °С. Максимальная линейная усадка при неизотермическом нагреве и минимальное значение кажущейся пористости после изотермического обжига соответствуют интервалу 1200–1250 °С. При 1500 °С отмечаются максимальные показатели как роста образцов, так и их пористости, что обусловлено протеканием процесса вторичного муллитобразования.

Ключевые слова: ВКВС, ВДКС, боксит, огнеупорная глина, муллит, неизотермический нагрев, изотермический обжиг, линейная усадка, рост образцов, вторичное муллитобразование, искусственные и природные керамические вяжущие, наностабилизация.

За последнее двадцатилетие в ОАО «Динур» в содружестве с ООО НВФ «Керамбет–Огнеупор» впервые в России разработаны новые промышленные технологии и освоено крупномасштабное производство различных видов высокоэффективных формованных и неформованных огнеупоров, получаемых на основе ВКВС с преимущественным содержанием боксита в качестве их матричной системы и различных огнеупорных заполнителей: боксита, электрокорунда, карбида кремния, их смесей [1–12]. Значительную долю этой продукции занимают бетонные смеси для монолитной футеровки желобов доменных печей (желобные массы), выпускают также фасонные огнеупоры в виде гнездовых блоков, горелочных камней, изделий МКТП-85. В зависимости от вида огнеупоров и метода формования в формовочных смесях для их получения содержание матричной системы

(ВКВС) составляет 25–35 % (по сухой массе). Для пластификации в состав формовочных смесей вводят добавки высокодисперсной огнеупорной глины в количестве 1–2 % (вибролитые массы, статическое прессование) или до 3 % (вибротрамбующие набивные массы). Огнеупорные глины входят в состав матричных систем керамобетонов, их содержание в них в зависимости от метода формования может колебаться в пределах 3–10 % [6, 7, 9, 13].

В серии настоящих работ поставлена задача оптимизации содержания добавок огнеупорной глины и изучения их влияния на различные свойства как матричной системы, так и керамобетонов.

ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ТЕХНОЛОГИИ ВКВС И КЕРАМОБЕТОНОВ

В монографии [14, с. 236] в отличие от ВКВС как искусственных керамических вяжущих (ИКВ) глины рассмотрены как природные керамические вяжущие (ПКВ). Из приведенного в ней сопоставления глин и ВКВС сделан вывод о том, что вяжущие свойства глин определяются не только их минеральным составом, но прежде всего содержанием в них сверхтонких (коллоидных) частиц. Приведенный в монографии [14]

* Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

анализ многочисленных литературных данных показал, что прочность и пористость полуфабриката на основе разнообразных глинистых материалов, как и в случае ВКВС, определяются содержанием в них фракций коллоидной дисперсности (менее 0,5 мкм). На рис. 1, построенном по табличным данным работы [15], касающейся дисперсности и свойств исходных глин и каолинов 15 типов, а также характеристик полуфабриката (вяжущего) на их основе, показано, что в данном случае проявляется рассмотренная для ВКВС закономерность повышения прочности отливок и понижения их открытой пористости по мере роста в исходном материале содержания коллоидно-дисперсных частиц.

Из рис. 1 следует, что предел прочности при изгибе образцов на основе глин ПКВ вполне сопоставим с этим показателем глин ИКВ (ВКВС) [4, 5, 16]. Однако их принципиальное отличие от ИКВ (ВКВС) заключается в том, что при водонасыщении глины ПКВ набухают и диспергируются, а полуфабрикат из ВКВС абсолютно водостоек и в щелочной водной среде существенно упрочняется [4, 5, 16].

Глины, содержащие значительную долю частиц коллоидной дисперсности, характеризуются пониженной предельно достижимой для суспензии объемной концентрацией, наличием существенного предела текучести и тиксотропии суспензий [3, 4, 14, 17], высокой (15–20 %) усадкой отливок при сушке. Эти факторы являются отрицательными при рассмотрении глин в качестве вяжущих.

Сопоставление искусственных (на основе ВКВС) и природных (на основе глин) керамических вяжущих подобного химического состава показывает как их значительное подобие, так и существенное различие. Первое заключается в подобии факторов, определяющих вяжущие свойства, второе — в существенной разнице в водопотребности систем и резко отличной (на порядок и выше) усадке при сушке. Если вяжущие на основе глин рассматривать с позиции классификации ВКВС [4, 14, 18], то по химическому составу их можно отнести к кислотно-амфотерным, как и материалы на основе дегидратированных глин. Однако по целому ряду показателей (C_v , $P_{отк}$) они ближе к соответствующим показателям амфотерных и основных ВКВС [15, 18].

Отличие между ВКВС и глинами состоит также в водостойкости высушенного материала. Вследствие существенного набухания в воде глинистые материалы не могут быть упрочнены по УХАКС-механизму [4, 5]. Следует отметить, что высушенные отливки из дегидратированной глины упрочнялись при гидротермальной обработке [14].

Несмотря на отмеченные различия в ряде случаев целесообразно сочетание сравнивае-

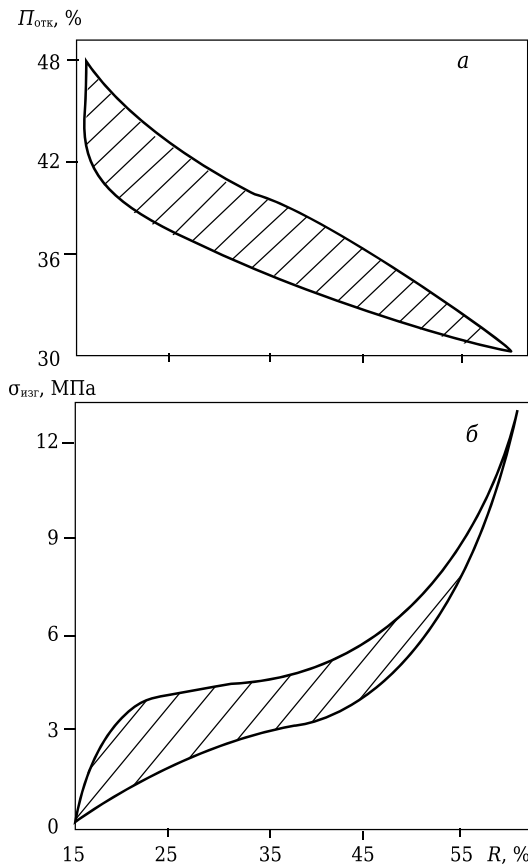


Рис. 1. Области значений $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) высушенных образцов на основе 15 видов глин и каолинов в зависимости от содержания R в них частиц $<0,5$ мкм

мых типов вяжущих. Это касается, в частности, тех случаев, когда необходимо существенное изменение реологических свойств ВКВС или регулирование прочностных свойств материалов при термообработке. Как показано в работах [19, 20], введение добавок глины в суспензии кварцевого песка позволило изменять дилатантный тип течения на тиксотропно-дилатантный или тиксотропный [19]. Такие технологические задачи возникают в технологии керамобетонов, особенно в технологии керамобетонов, формируемых методами прессования или пневмотрамбования [1, 4, 5, 18]. Введение огнеупорных глин в ВКВС магниезиального состава позволило уменьшить разупрочнение вяжущего в неблагоприятном для них интервале 500–1000 °С [14].

Первые опыты по введению добавок глинистых веществ (каолина) были проведены в 1974 г. на высококонцентрированных суспензиях кварцевого стекла с исходным значением $C_v = 0,75$ [17]. Более обширные исследования, показавшие значительную эффективность добавок глины, были осуществлены применительно к ВКВС кварцевого песка с сильно выраженным дилатантным характером течения и к технологии формования керамобетонов на их основе [3, 4, 16, 19, 20]. Было установлено, что введение

2–5 % латненской огнеупорной глины в ВКВС приводило к резкому изменению характера их течения и падению вязкости, а также к уменьшению пористости и увеличению прочности высушенных отливок. Кроме того, такие добавки способствовали значительному повышению механической прочности материалов после обжига при 1100–1400 °С [19, 20].

В работе [20] обнаружен и изучен эффект добавки огнеупорной глины, вводимой в качестве пластификатора и регулятора реологических свойств ВКВС кварцевого песка при статическом прессовании кремнеземистых керамобетонов. Установлено, что при сопоставимой влажности формовочных систем с добавкой 5 % глины равные значения пористости при статическом прессовании достигаются при давлениях, которые в 3–4 раза ниже давлений, необходимых для масс без добавки глины.

Из масс оптимальных составов с добавкой глины при оптимальных параметрах формования методом вибропрессования при низких (0,3 МПа) давлениях прижима достигнуты значения пористости 11,5–13,0 %, при статическом прессовании под давлением до 500 МПа — 15–16 %.

Значительный объем исследований в рассматриваемом здесь направлении был проведен применительно к различным ВКВС высокоглиноземистых составов и методам формования керамобетонов на их основе [3, 4, 19, 22–27].

В работах [23, 24], посвященных изучению реотехнологических свойств пластифицированных ВКВС и масс на основе высокоглиноземистого шамота (75,5 % Al_2O_3 , 23,0 % SiO_2), обнаружен синергетический эффект в результате сочетания добавок огнеупорной глины и комплексного органо-минерального разжижителя (КОМР). Синергетический эффект иллюстрирует рис. 2.

Видно, что пористость отливок из исходных ВКВС (без введения глины) при введении КОМР (см. рис. 2, кривая 2) понижается с 17,5 до 15 %. Значительно большая разница показателей наблюдается для отливок из смешанных суспензий (с добавками глины). Так, при введении 3 %-ной добавки глины разница в пористости достигает 8 %. В свою очередь, механическая прочность $\sigma_{сж}$ высушенных отливок определяется их пористостью (см. рис. 2, кривые 3, 4). Максимальная разница в показателях $\sigma_{сж}$ между сравниваемыми системами также соответствует 3 %-ной добавке глины. При этом $\sigma_{сж}$ отливок на основе суспензий с добавками КОМР (см. рис. 2, кривая 4) почти в 6 раз выше, чем без нее (см. рис. 2, кривая 3). Рассмотренный эффект обусловлен тем, что введение КОМР совместно с пластифицирующей добавкой огнеупорной глины в ВКВС высокоглиноземистого состава приводит к резкому изменению их реотехнологических свойств. Применение таких ВКВС в составе пластичных масс в композиции с полифракционным огнеупорным наполнителем позволяет при низких давлениях прессования (30 МПа) получить материал с исходной пористостью 14–15 %, характеризующийся повышенной механической прочностью [23].

В работе [26] была поставлена и успешно решена задача по получению масс пластического формования [18] на основе ВКВС и огнеупорных наполнителей из высокоглиноземистого шамота Семилукского огнеупорного завода. Пластичность масс, необходимая для пластического формования при низком давлении, достигалась введением в состав формовочной системы огнеупорной латненской глины ЛТО. Показано, что массы с матричной (вяжущей) системой, содержащей оптимальное соотношение ВКВС высокоглиноземистого состава и огнеупорной глины, можно формовать при пониженных влажности (11–12 %) и давлении (30 МПа). Образцы из таких масс, сформованные методом экструзии, после обжига при 1300 °С характеризовались относительно низкой для пластичных масс открытой пористостью (19–20 %) и достаточно высоким пределом прочности при сжатии (50–55 МПа). Разработанный состав пластичной массы отличается также меньшим по сравнению с традиционными пластичными массами содержанием глины (20 %) в вяжущем, что в пересчете на общую массу не превышает 8 %, и способствует снижению усадки. Так, у аналогичных пластичных масс производства фирмы «Plibrico» усадка при 1300 °С составляет 1,9–2,2 % [4, 18], что в 3–6 раз выше, чем у масс, разработанных на основе ВКВС. Массы разработанного в работе [25] состава могут быть использованы не только для получения, например, огнеупорных изделий пластическим способом, но и в качестве набивных масс, ремонтных смесей без примене-

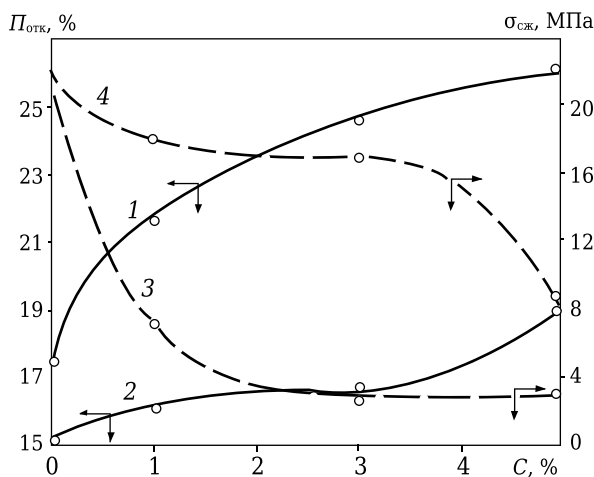


Рис. 2. Влияние содержания огнеупорной глины C в ВКВС высокоглиноземистого шамота на открытую пористость $P_{отк}$ (1, 2) и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (3, 4) отливок, полученных из ВКВС без добавки (1, 3) и с оптимальным содержанием КОМР (2, 4)

ния шаблона, при формовании крупногабаритных фасонных изделий.

В работе [27] на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 10 % ВДКС) с добавками до 1,5 % огнеупорной глины и полифракционных заполнителей электрокорунда или боксита были получены керамобетоны корундового (93–95 % Al_2O_3) и корундомуллитовых составов. После термообработки при 1200–1300 °С керамобетоны характеризовались пористостью 15–18 % и пределом прочности при сжатии 100–200 МПа.

Весьма эффективны добавки огнеупорной глины в количестве 1 % при получении корундовых ВКВС и керамобетонов, что широко освещено в серии статей [28–30]. Важным оказался фактор повышения седиментационной устойчивости ВКВС с преимущественным содержанием частиц электрокорунда. Это позволило заметно понизить пористость отливок за счет уменьшения или нивелирования наблюдаемого для этих суспензий седиментационного расслоения. Эффективными добавки огнеупорной глины (1 %) оказались также при изучении процесса прессования. Их применение позволило понизить давление прессования в 2 раза при получении образцов сопоставимой пористости. При этом прочность образцов с добавкой глины после обжига была заметно выше, чем у образцов без добавки. Различные аспекты влияния добавок огнеупорной глины в технологии формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) рассмотрены в достаточно большом количестве публикаций [3, 4, 6, 7, 9, 10, 13, 22, 25, 27].

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОГНЕУПОРНОЙ ГЛИНЫ НА СВОЙСТВА ВКВС И ОТЛИВОК НА ИХ ОСНОВЕ

В качестве базовой ВКВС в системе боксит – ВДКС была использована суспензия для образца 1 таблицы статьи [31]. Суспензия была получена на основе китайского бокситового шмота марки Rota HD [31], содержащего, мас. %: Al_2O_3 88,5, SiO_2 5, TiO_2 3,69, Fe_2O_3 1,32, щелочных и щелочноземельных оксидов (R_2O , CaO , MgO) 0,55. Фазовый состав боксита, мас. %: корунд 82, муллит 10–11, соединения титана 5–6 и стеклофаза 2–4.

В качестве второго компонента твердой фазы ВКВС использовали предварительно полученную мокрым измельчением высокодисперсную суспензию плавленного кварца (SiO_2 98,9 %, Al_2O_3 0,7 %), которую в количестве 11 % (по сухому) вводили в состав мелющей загрузки для совместного мокрого измельчения. Вследствие эффекта селективного измельчения плавленный кварц в ВКВС композиционного состава представлен в виде высокодисперсных частиц —

ВДКС [4]. Твердая фаза исходной или базовой ВКВС указанного состава характеризовалась содержанием 79 % Al_2O_3 и 15,3 % SiO_2 . Как показано в публикации [31], исходная ВКВС имела плотность 2,75 г/см³, содержала частицы $d_m = 9,0$ мкм и достаточно высокое количество (19,5 %) частиц ситового размера 40–100 мкм, из них 7 % частиц крупнее 63 мкм.

В качестве пластифицирующей добавки в исходный состав ВКВС вводили высокопластичную и высокодисперсную огнеупорную нижеуфельскую глину НУ [33], которая содержала, %: Al_2O_3 31, SiO_2 52, Fe_2O_3 3, $\Delta m_{прк}$ составляли 12,1 %. При этом содержание Al_2O_3 и SiO_2 на прокаленное вещество 34,7 и 58,2 % соответственно. С учетом молярного соотношения оксидов SiO_2/Al_2O_3 для муллита 2,55 реальный выход муллита для глины НУ составит 45–50 %. Нижеуфельская глина огнеупорностью 1670–1690 °С [33, с. 57] по принятой классификации относится к огнеупорной, а по содержанию оксидов $Al_2O_3 + TiO_2$ — к основной [34, с. 67]. Известно [16], что нижеуфельская глина характеризуется достаточно высоким (до 80 %) содержанием частиц менее 1 мкм и при этом их значительная доля имеет размерность наночастиц (менее 0,1 мкм). Температура спекания глин этого типа 1180–1300 °С.

В исходные ВКВС добавки глины в количестве от 1 до 10 % (по сухому) вводили в виде предварительно полученной глиняной пасты влажностью 35 %. В зависимости от величины добавки глины содержание основных оксидов в конечной пластифицированной ВКВС изменялось в соответствии с данными, представленными на рис. 3.

При максимальном (10 %) количестве добавки содержание Al_2O_3 понижается по сравнению с исходным до 74 %, а содержание SiO_2 повышается до 19 %. Вследствие этого существенно уменьшается кремнеземистый модуль.

Как показано в работе [21], нижеуфельская глина характеризуется исключительно тонкодисперсным составом и высоким содержанием в ней наночастиц. Следствием этого является

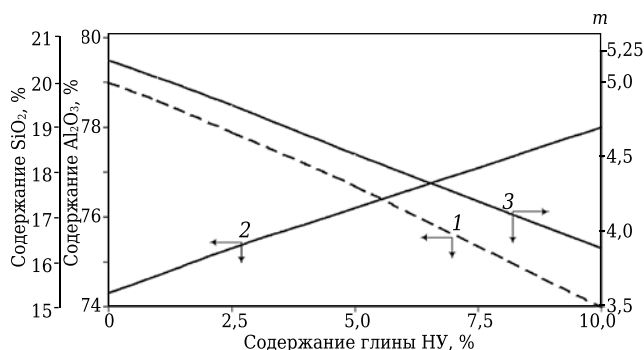


Рис. 3. Влияние содержания огнеупорной глины в ВКВС композиционного состава на содержание в ней Al_2O_3 (1) и SiO_2 (2); m — кремнеземистый модуль Al_2O_3/SiO_2 (3)

повышенная водопотребность, пониженная концентрация и значительная тиксотропия суспензий не только на ее основе, но и с ее добавкой. Как показано в статье [21], текучее состояние суспензий на ее основе достигается только при влажности 48 % и $C_V = 0,31$. По мере роста содержания глины НУ плотность ВКВС уменьшается с 2,75 до 2,44 г/см³, их влажность повышается с 11 до 16,8 % (рис. 4).

Для ВКВС с максимальным (10 %) содержанием глины истинная плотность твердой фазы понижается с 3,45 (исходная) до 3,32 г/см³. Условная вязкость при этом понижается в пределах 14–3,5 °Е. На основе смешанных ВКВС указанного композиционного состава методом шликерного литья в гипсовые формы получали образцы в виде балочек размерами 10×10×80 мм. Продолжительность набора массы 20–30 мин. Как следует из рис. 5, содержание добавок глины оказывает существенное влияние на показатели открытой пористости отливки после сушки.

Введение 10 % глины приводит к росту $\Pi_{отк}$ от 16,5 % для исходной ВКВС до 26,5 %; значения кажущейся плотности при этом понижаются с 2,88 до 2,43 г/см³. Существенное повышение пористости отливок происходит при увеличении добавки глины свыше 2,5 % (см. рис. 5). Если

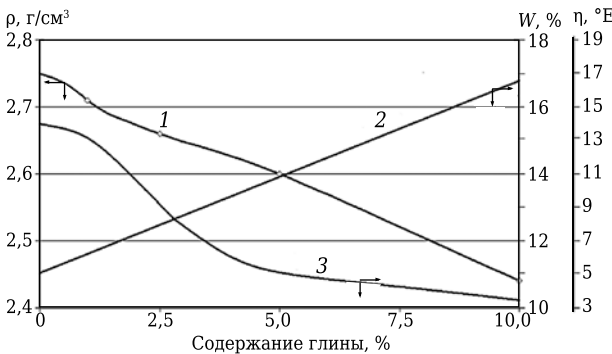


Рис. 4. Влияние содержания огнеупорной глины в ВКВС на плотность ρ (1), влажность W (2) и условную вязкость η (3)

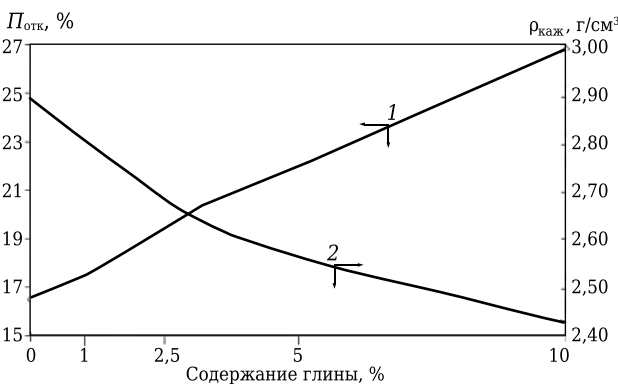


Рис. 5. Влияние содержания огнеупорной глины на пористость $\Pi_{отк}$ (1) и кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ образцов (2) после сушки

для исходных отливок и отливок с добавками глины 1,0 и 2,5 % усадка при сушке не превышает 0,05 %, то при увеличении количества добавки до 5 и 10 % усадка составляет 0,2 и 0,4 % соответственно. Такое же значительное влияние добавки глины оказывают на потери массы при прокаливании отливок (рис. 6).

По сравнению с исходным значением $\Delta m_{прк}$ (0,29 %) этот показатель для образцов с 10 % добавки глины увеличивается примерно в 5 раз, что вполне согласуется с высоким содержанием химически связанной воды в исходной глине (12,1 %).

По аналогии с исследованиями [31] для изучения спекания и муллитизации образцов, содержащих добавку глины, были измерены их линейные размеры при постепенном нагреве в области температур 20–1500 °С. Исследования проводили на высокотемпературном dilatометре «Netzsch Dil 402 С» (ФРГ) с постоянной скоростью нагрева 5 °С/мин (300 °С/ч) при общей продолжительности процесса измерения 5 ч. На рис. 7, а, б показаны линейные изменения при нагреве образцов, содержащих добавку глины 5 % (см. рис. 7, а) и 10 % глины (см. рис. 7, б)*.

Для образца, содержащего 5 % глины, вплоть до температуры 850 °С (область температур I на рис. 7, а), наблюдается прямолинейное расширение, определяемое температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Показатель относительного удлинения до 900 °С составляет при этом 0,512 %. При температуре выше 900 °С отмечается заметное уменьшение размеров, вызванное усадкой, что свидетельствует о начальной стадии спекания материала (область II на рис. 7, а). Из разницы между экстраполированной прямой, определяемой ТКЛР материала, и реальной кривой его поведения при неизотермическом нагреве следует, что максимальная усадка образца (0,62–0,67 %) отмечается в интервале 1200–1250 °С.

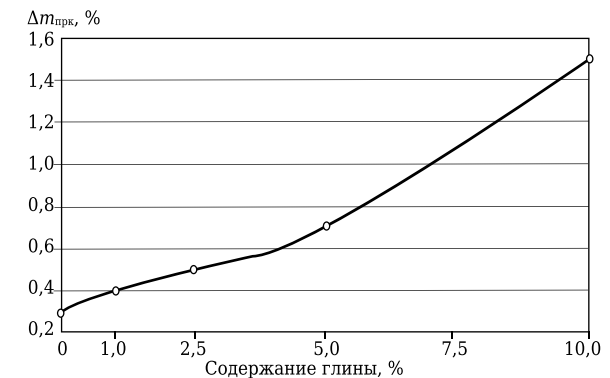


Рис. 6. Влияние содержания глины в ВКВС на потери при прокаливании $\Delta m_{прк}$

* Исследования проведены совместно с А. Ю. Колобовым в ЦЗЛ ОАО «Динур».

Дальнейшее повышение температуры сопровождается значительным ростом образца (область III на рис. 7, а), что свидетельствует о начальной стадии образования вторичного муллита, которое сопровождается значительным увеличением объема или роста образца [31, 32]. Характер кривой в области 900–1250 °С показывает, что если при повышении температуры до 1100 °С усадка составляет 0,5 %, то при повышении с 1100 до 1250 °С усадка увеличивается только на 0,12 %. Отмеченная особенность обусловлена параллельным протеканием в области 1100–1250 °С процессов спекания (уплотнения) и муллитизации (роста). При температуре около 1380 °С достигается исходный размер образца, т. е. за счет роста компенсируется предшествовавшая усадка. Дальнейшее повышение температуры до 1500 °С сопровождается ростом образца. Точка перегиба, характерная для ранее изученных образцов без добавки глины [31], в данном случае не достигается. Общее расширение или рост образца при 1500 °С по отношению к исходному составляет 2,9 %.

Аналогичная зависимость показателей усадки и роста для образца, содержащего 10 % глины, представлена на рис. 7, б. В образце с добавкой 10 % глины заметная усадка (~0,18 %) отмечается после неизотермического нагрева до 900 °С, ее резкий рост (~0,5 %) наблюдается в интервале 1000–1100 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1250 °С сопровождается небольшой (~0,15 %) усадкой, т. е. при температурах, превышающих 1100 °С, значительным становится фактор образования вторичного муллита. Из кривой рис. 7, б следует, что максимальная усадка образца, соответствующая нагреву до 1250 °С, составляет 1,27 %, что в 2 раза больше аналогичного значения для образца, содержащего 5 % глины (см. рис. 7, а). Как и в случае, показанном на рис. 7, а, рост образца сопровождается до конечной температуры нагрева 1500 °С. По отношению к точке максимальной усадки (1250 °С) рост образца при 1500 °С составляет 2,7 %.

Согласно результатам рассмотрения в статье [31] dilatометрической кривой для исходного образца (без добавки глины) максимальная линейная усадка (0,39–0,41 %) отмечается в том же интервале температур, что и для образцов с содержанием 5 и 10 % глины (1150–1250 °С). Из сопоставления этих данных следует, что усадки для исходного образца в 1,5 и 3 раза меньше по сравнению с ее значениями для образцов с содержанием глины 5 и 10 % соответственно.

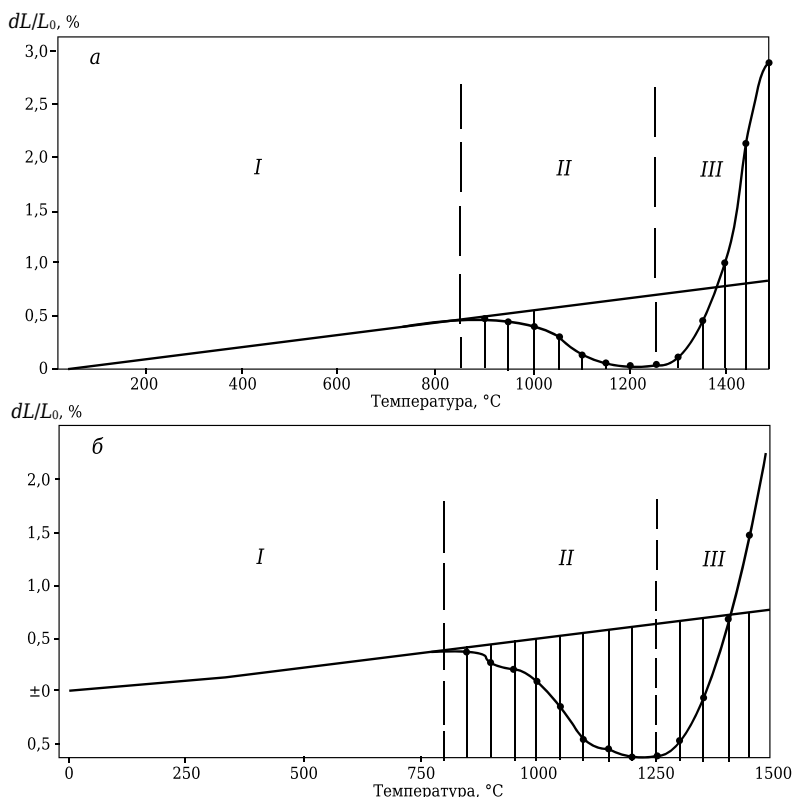


Рис. 7. Зависимость относительного изменения линейных размеров dL/L_0 образца на основе ВКВС с добавкой 5 (а) и 10 (б) % глины от температуры нагрева при скорости ее повышения 5 °С/мин. Область температуры: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста

Максимальная усадка образцов с добавками 1,0 и 2,5 % огнеупорной глины значительно меньше (до 0,5 %).

Влияние температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч на открытую пористость образцов с различным содержанием добавки огнеупорной глины показано на рис. 8.

Открытая пористость образцов всех составов при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С понижается. Повышение температу-

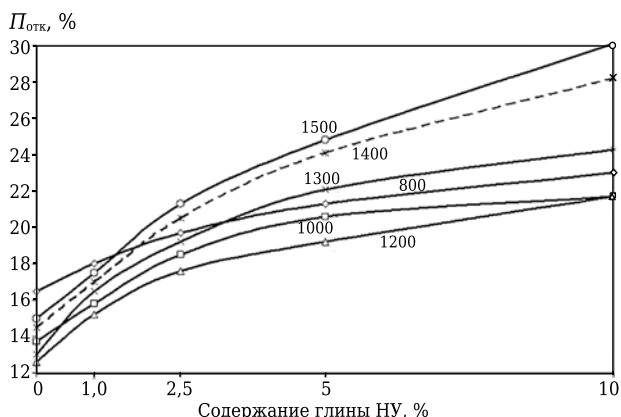


Рис. 8. Влияние содержания огнеупорной глины на $P_{отк}$ образцов после обжига при температурах (указаны на кривых, °С)

ры обжига до 1300, 1400 и 1500 °С сопровождается существенным ростом $P_{отк}$ образцов всех составов, что обусловлено их муллитизацией.

Как следует из сопоставления кривых, соответствующих температурам обжига 800 и 1200 °С, т. е. с условно исходной пористостью термообработанных и дегидратированных при 800 °С образцов и образцов с максимальной степенью спекания или усадкой (см. рис. 7, а, б) при 1200 °С, максимальная разница в показателях $P_{отк}$ наблюдается в исходных образцах (4 %), а минимальная — в образцах с 10 % глины (1,3 %). Такая же существенная разница в показателях открытой пористости образцов этих составов после обжига при 1500 °С по отношению к исходной. Сопоставление данных по пористости, представленных на рис. 8, с показателями линейных изменений размеров образцов с содержанием глины 5 и 10 % в процессе их неизотермического нагрева (см. рис. 7, а, б) показывает их соответствие. В области температур T на рис. 7, а, б, соответствующей интервалу спекания или преобладающей усадки, согласно рис. 8 отмечается заметное понижение пористости. В области температур обжига, соответствующей таковой с преобладающим ростом (интервал 1250–1500 на рис. 7) наблюдается заметное повышение значений $P_{отк}$ (см. рис. 8, температуры 1300, 1400, 1500 °С). При этом максимальному линейному росту образцов при 1500 °С (см. рис. 7, а, б) соответствует максимальный рост $P_{отк}$ (см. рис. 8).

При температуре обжига, превышающей 1500 °С, для образцов всех рассмотренных в настоящей статье составов отмечается суще-

ственное спекание, сопровождающееся значительной усадкой, увеличением кажущейся плотности $\rho_{каж}$ и значительным уменьшением $P_{отк}$. Так, после обжига при 1600 °С (выдержка 2 ч) $P_{отк}$ исходных образцов, а также образцов с добавкой 5 и 10 % глины составила 2, 12 и 16 % соответственно.

Таким образом, изучены свойства отливок, полученных на основе композиционных ВКВС в системе боксит – ВДКС с добавками огнеупорной глины. Введение добавок глины в пределах 1–10 % сопровождается понижением концентрации ВКВС и повышением пористости отливок на их основе. Изучено влияние непрерывного неизотермического нагрева до 1500 °С на показатели усадки при спекании и роста за счет муллитизации. Для образцов, содержащих добавки 5 и 10 % огнеупорной глины, максимальные значения линейной усадки 0,65 и 1,27 % соответствуют температуре неизотермического нагрева 1200–1250 °С. Этому же интервалу температур соответствуют минимальные значения кажущейся пористости после обжига образцов с изотермической выдержкой 1 ч. Максимальные значения роста образцов (2,7–2,9 %), обусловленные процессом вторичного муллитобразования, соответствуют температуре неизотермического нагрева 1500 °С. При этой температуре изотермического обжига отмечается максимальное значение пористости образцов. При повышении температуры обжига до 1600 °С отмечается существенное спекание образцов всех составов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
2. 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 // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
3. Гришпун, Е. М. Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
4. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
5. Пивинский, Ю. Е. Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Политехника, 2012. — 682 с.
6. Гришпун, Е. М. ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.

6. Гришпун, Е. М. Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
7. Grischpun, E. M. Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grischpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.
7. Рожков, Е. В. Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
8. Rozhkov, E. V. Production and service of high-alumina 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.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

8. **Гороховский, А. М.** Совершенствование огнеупоров муллитокорундового состава / А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, Г. В. Польщико [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 11. — С. 9, 10.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.
- Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure-induced compaction and properties of bauxite – quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
11. **Гришпун, Е. М.** Огнеупорные изделия и массы ОАО «Динур» / Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев, Л. А. Карпец // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 16–23.
12. **Гороховский, А. М.** Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур» / А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 15–21.
13. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС на основе боксита с добавками огнеупорной глины как матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов. VIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 28, 29.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
15. **West, R. R.** Characteristics of clays related to dry strength / R. R. West, W. J. Czaplinski, R. W. Fransson // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1969. — Vol. 48, № 2. — P. 209–213.
16. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). II. Структурно-механические свойства пластифицированных ВКВС в системе SiO₂ – глина / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 3. — С. 17–21.
- Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated suspensions (HCBS). II. Structural and mechanical properties of plasticized HCBS in the system SiO₂ – Clay / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42. — P. 106–110.
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.
- Pivinskii, Yu. E.** Rheological and technological properties of mixed suspensions of refractory components / Yu. E. Pivinskii, A. I. Natsenko // Refractories. — 1974. — Vol. 15, № 11. — P. 710–716.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. I. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
19. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС кварцевого песка – огнеупорная глина / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 8. — С. 22–26.
- Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Properties of mixed binders in the system of quartz sand HCBS and refractory clay / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 7/8. — P. 315–319.
20. **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.
- 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 // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 9/10. — P. 374–379.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). 1. 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.
22. **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.
- Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated 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 // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 151–156.
23. **Дороганов, В. А.** Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 62–68.
- Doroganov, V. A.** Structural-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamote / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.
24. **Дороганов В. А.** О разжижении и пластификации ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 25–29.
- Doroganov, V. A.** Thinning and plasticization of HCBS (Highly Concentrated Ceramic Binding Suspensions) based on high-alumina chamote / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 172–176.

25. **Пивинский Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 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.

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

26. **Дороганов В. А.** Огнеупорные массы пластического формования на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Е. И. Ештушенко, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 120–125.

Doroganov, V. A. Plastic molding refractory mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions of high alumina fireclay / V. A. Doroganov, E. I. Evtushenco, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 1. — P. 63–68.

27. **Пивинский Ю. Е.** Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.

Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-mullite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.

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

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 // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 25–31.

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

Pivinskii, Yu. E. Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 32–38.

30. **Пивинский Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 3. Процессы литья и объемпостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

Pivinskii, Yu. E. Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

31. **Пивинский Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

32. **Пивинский Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

33. Огнеупорное производство : справочник. Т. 1 / под ред. Д. И. Гавриша. — М. : Metallurgia, 1965. — 578 с.

34. **Мороз, И. И.** Справочник по фарфорофаянсовой промышленности. Т. 1 / И. И. Мороз, М. С. Комская, М. Г. Сивчикова. — М. : Легкая индустрия, 1976. — 295 с. ■

Получено 02.09.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике
«От лаборатории к производству»

21-25 августа 2016 г.
 г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com