О. В. Гавшина, к. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **Е. А. Дороганов**, к. т. н. **В. И. Онищук**, к. т. н. **Ю. Н. Трепалина**

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 666.762.1:666.792.32

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ БОКСИТА

Приведены результаты исследований реотехнологических свойств пластичных огнеупорных масс на основе суспензий боксита, пластифицированных огнеупорной глиной. Установлены закономерности влияния диаметра заполнителя и содержания вяжущего в массе на структурно-механические и эксплуатационные свойства образцов на ее основе. Образцы из разработанных масс, предназначенных для формования при низком давлении (до 10 МПа), характеризуются высоким пределом прочности при сжатии (100–110 МПа) и относительно низкой пористостью (до 20–21 %) после термообработки при 1300 °С.

Ключевые слова: *пластичные огнеупорные массы, искусственные керамические вяжущие (ИКВ), заполнитель из корунда (боксита).*

ВВЕДЕНИЕ

Пластичные огнеупорные массы включают смесь огнеупорного наполнителя определенной зернистости с дисперсными связками. Наиболее широкое распространение получили шамотные, высокоглиноземистые, хромитовые, карбидкремниевые и углеродистые массы. Из них изготовляют монолитную футеровку стен и сводов методом трамбования [1, 2]. Массы обладают рядом преимуществ по сравнению с штучными огнеупорными изделиями: повышенной устойчивостью к термическому растрескиванию, высокой герметичностью, поскольку футеровка является монолитной (бесшовной). Теплопроводность футеровки из пластичных масс составляет 70–80 % от теплопроводности штучных огнеупорных изделий аналогичного состава, поэтому толщина футеровки при равных теплопотерях может быть соответственно меньшей, чем при кладке из штучных огнеупоров [3].

Существующие в настоящее время отечественные высокоглиноземистые массы не всегда и не в полной мере удовлетворяют потребителя по своим технологическим и эксплуатационным свойствам. В связи с этим в последнее время все чаще в промышленности применяют зарубежные аналоги, что приводит к удорожанию выпускаемой продукции. На протяжении последних лет ведутся разработки, направленные на совершенствование существующих масс, а также разработку новых составов и технологий огнеупорных масс, не уступающих по своим характеристикам зарубежным аналогам. Одним из перспективных способов является получение высокоглиноземистых масс с использованием керамобетонной технологии, принципы которой эффективно применяются при производстве кварцевых огнеупоров [4, 5].

Отличительной особенностью керамобетонной технологии является присутствие в составе наряду с полифракционным заполнителем искусственного керамического вяжущего (ИКВ), полученного с применением высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [6, 7]. В качестве исходных материалов может быть использовано огнеупорное сырье разного состава, в частности термообработанный высокоглиноземистый боксит [8]. Полученные на его основе ИКВ показали высокую эффективность при изготовлении формованных и неформованных огнеупорных материалов [9–12]. Для формирования структуры керамобетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками применяются бокситовые суспензии, модифицированные дисперсными добавками (огнеупорные глины, органические и неорганические разжижители); при этом существенно изменяются реологические характеристики вяжущих, что позволяет управлять процессами структурообразования огнеупорных систем [13, 14].

Исследования реотехнологических характеристик в предельно концентрированных отощенных огнеупорных дисперсиях и смесях на их основе представляют интерес в связи с пробле-

✉
В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

мой изготовления огнеупорных масс с заданными свойствами. В связи с этим ранее [15] были изучены структурно-механические свойства суспензий (паст) огнеупорных глин. Затем [16, 17] были рассмотрены структурно-механические и реологические свойства смешанных систем на основе разных суспензий и глин, а также некоторые характеристики материалов на их основе. При добавлении огнеупорного заполнителя эти смеси могут применяться в качестве связки для пластичных огнеупорных масс, что подтверждается результатами использования пластифицированных ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота [18, 19]. В этой связи цель настоящей работы — разработка и исследование свойств пластичных огнеупорных масс на основе модифицированных ИКВ боксита.

В качестве сырьевых материалов применяли термообработанный боксит (Al_2O_3 85 %), электроплавленый корунд и огнеупорную глину марки ЛТ1 Латненского месторождения. Зерновой состав заполнителя играет важную роль при формировании оптимальной структуры огнеупорных материалов, а также влияет на реотехнологические свойства пластичных систем. В связи с этим исследовано влияние диаметра частиц заполнителя на структурно-механические свойства пластичной огнеупорной массы. Использовали модельные системы, состоящие из латненской глины и корундового заполнителя разной зернистости (до 2 мм), составы которых представлены в табл. 1. Структурные свойства пластичных масс исследовали на приборе конструкции Д. М. Толстого по известной методике [20]. Установлено, что при увеличении диаметра заполнителя удельная поверхность частиц материала уменьшается (табл. 2), что приводит к снижению числа структурных контактов и повышению толщины гидратных пленок, образованных в объеме системы. При этом наблюдаются рост модуля упругости $E_{уп}$ и модуля эластичности $E_{эл}$, предела текучести P_k, пластической вязкости $\eta_{пл}$ и пластичности λ, а также снижение эластичности $P_k/\eta_{пл}$, времени истинной релаксации θ и условной мощности деформации N_ε. Таким образом, при подборе зернового состава заполнителя можно достичь оптимальных значений реотехнологических показателей пластичной системы, что позволит улучшить свойства материала.

На основе термообработанного боксита была приготовлена суспензия по технологии ВКВС [12, 17]. По данным седиментационного анализа (рис. 1), коэффициент полидисперсности $K_п$ ИКВ составляет 14,8, средний медианный диаметр $d^m_{ср}$ 1,2 мкм. В качестве заполнителей для пластичных огнеупорных масс применяли полифракционные порошки электрокорунда и боксита. При подборе зернового состава заполнителя были выявлены оптимальные составы для обоих видов материалов (табл. 3) по значениям коэффициента упаковки $K_{уп}$ и насыпной плотности $\rho_{нас}$ [3]. С использованием подобранного зернового состава были изготовлены массы из 30 % вяжущего и 70 % заполнителя; влажность масс составляла 4,5–5,0 %. Вяжущее представляло собой ИКВ боксита, пластифицированного 5 % латненской глины [20]. Образцы (кубы с ребром 30 мм) фор-

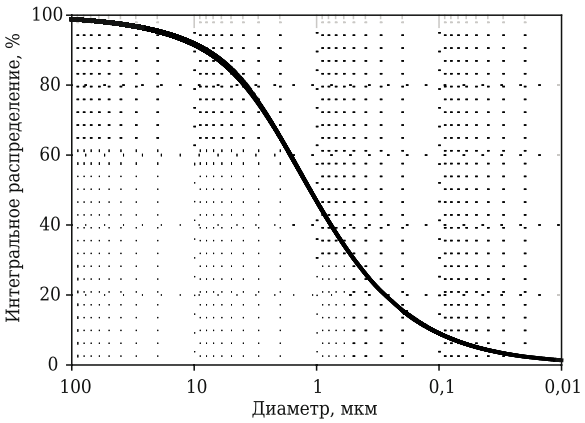

Рис. 1. Зависимость интегрального распределения частиц твердой фазы ИКВ на основе обожженного боксита от их диаметра

Таблица 1. **Зерновой состав модельных пластичных масс**

Состав	Фракция заполнителя, мм	Содержание заполнителя / глины, %
1	–	– / 100
2	<0,2	70 / 30
3	0,2–0,3	70 / 30
4	0,3–0,5	70 / 30
5	0,5–1,0	70 / 30
6	1,0–2,0	70 / 30

Таблица 3. **Оптимальный зерновой состав заполнителя**

Материал заполнителя	Содержание, %, фракции, мм		$\rho_{нас}$, г/см^3	$K_{уп}$
	<1	1–2		
Боксит	20	80	1,71	0,54
Корунд	40	60	1,98	0,59

Таблица 2. **Структурно-механические свойства модельных пластичных масс**

Состав	$E_{уп}$, МПа	$E_{эл}$, МПа	$\eta_{пл}$, МПа·с	P_k, Па	λ	P_k / $\eta_{пл}$, 10^{-7} с$^{-1}$	θ, с	N_ε, МДж/с
1	9,2	5,9	940	86	0,61	9,1	261	5,90
2	12,3	9,1	1050	540	0,57	51,4	200	5,65
3	13,6	11,0	1170	1920	0,55	164,1	192	5,53
4	15,0	12,7	1200	3530	0,54	294,1	174	4,96
5	17,3	16,9	4750	4630	0,51	371,0	150	3,72
6	20,2	18,8	5070	5125	0,51	384,0	135	1,78

мовали под давлением 10 МПа, а затем термообрабатывали при разных температурах.

Выявлено, что $П_{отк}$ образцов из масс с заполнителем из боксита на 2–3 % выше, чем у образцов из масс с заполнителем из корунда (рис. 2, *а*); при этом с повышением температуры термообработки до 1300 °С $П_{отк}$ обеих систем снижается на 1,0–1,5 % до минимального значения 20,5–22,7 %. Минимальную пористость (см. рис. 2, *а*) материал на основе корунда (кривая *2*) приобретает в интервале 1000–1300 °С; при этом $σ_{сж}$ в этом интервале практически не изменяется и составляет 65–70 МПа. У образцов с заполнителем из боксита (см. рис. 2, *б*, кривая *1*) $σ_{сж}$ возрастает до 85–87 МПа вплоть до максимальной температуры 1300 °С, что свидетельствует о спекании материала.

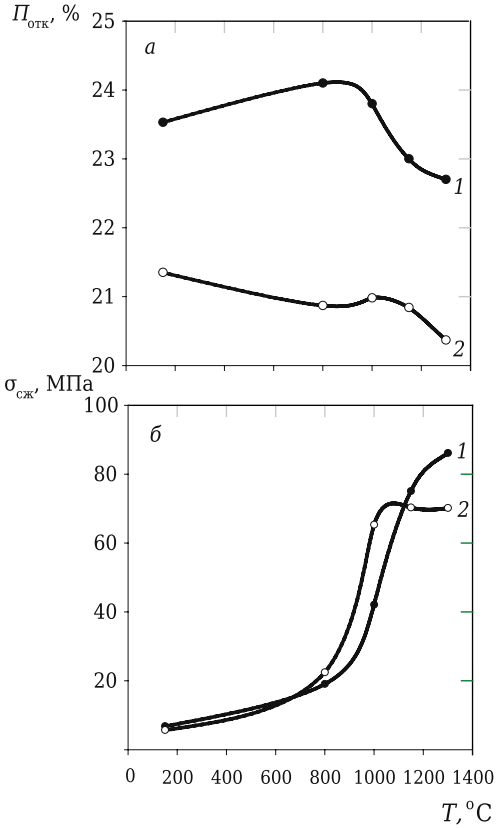

Рис. 2. Зависимости открытой пористости $П_{отк}$ (*а*) и предела прочности при сжатии $σ_{сж}$ (*б*) образцов из масс с заполнителем из обожженного боксита (*1*) и корунда (*2*) от температуры термообработки *T*

Как отмечалось ранее [10, 11], большое влияние на характеристики материала оказывает содержание вяжущего в системе. Были проведены исследования для выявления влияния массовой доли вяжущего на реотехнологические характеристики пластичных масс. Для этого были взяты массы, в которых содержание вяжущего колебалось от 20 до 40 %. Как показали исследования на пластометре (табл. 4), оптимальными массами для формования являются составы, относящиеся к структурно-механическим типам *I* и *II* (рис. 3) [20].

При увеличении содержания вяжущего от 20 до 30 % у масс с заполнителем из корунда наблюдаются снижение $П_{отк}$ на 10–11 % (рис. 4, *а*, кривая *2*) до минимальных значений 20,0–20,5 % и рост $σ_{сж}$ на 30–40 МПа (рис. 4, *б*, кривая *2*) до максимального значения 70 МПа. У масс с заполнителем из боксита $П_{отк}$ в этом интервале температур практически не изменяется (см. рис. 4, *а*, кривая *1*), а $σ_{сж}$ возрастает на 20–23 МПа

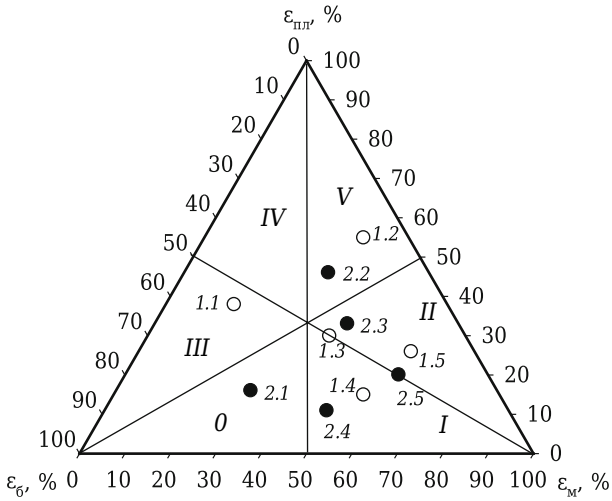

Рис. 3. Деформационная характеристика пластичных масс разных составов (см. табл. 4) с заполнителем из боксита и электрокорунда с разным содержанием вяжущего: *I–V* — структурно-механические типы

Таблица 4. **Структурно-механические свойства пластичных масс с разным содержанием вяжущего**

Номер состава	Содержание вяжущего, %	$E_{уп}$, МПа	$E_{эл}$, МПа	$η_{пл}$, ГПа·с	P_k, Па	λ	P_k / $η_{пл}$, 10^{-8} $с^{-1}$	θ, с	$N_ε$, МДж/с
Массы с заполнителем из боксита									
1.1	20	22,2	36,5	36,9	11433	0,250	3,89	4038	19,33
1.2	25	17,8	40,6	32,4	9481	0,490	10,80	3348	18,70
1.3	30	16,4	41,1	28,1	4892	0,538	11,30	3043	6,97
1.4	35	12,0	58,8	17,2	3635	0,753	21,10	829	6,49
1.5	40	10,1	65,6	11,7	2604	0,876	51,70	644	5,24
Массы с заполнителем из корунда									
2.1	20	9,78	12,1	21,8	3485	0,276	13,0	3165	13,68
2.2	25	12,48	21,9	18,3	3577	0,367	22,8	2768	12,75
2.3	30	30,6	39,4	8,7	2360	0,440	25,8	1247	9,43
2.4	35	27,4	19,12	13,1	3561	0,386	24,9	2712	10,56
2.5	40	14,6	13,8	21,7	4100	0,180	14,6	3066	11,81

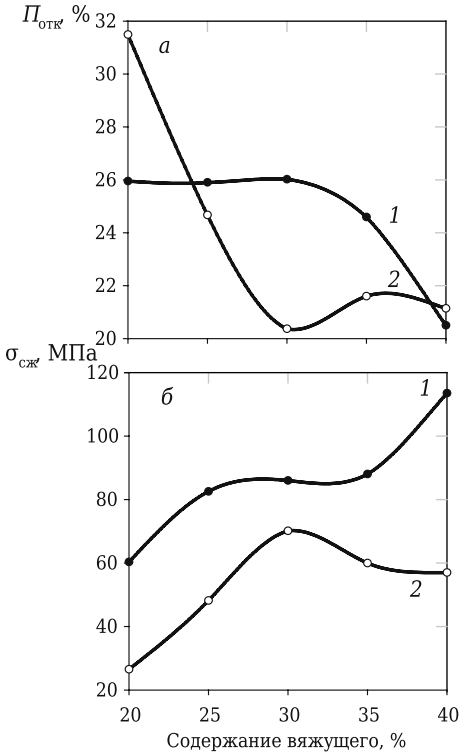

Рис. 4. Зависимости открытой пористости $П_{отк}$ (*а*) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (*б*) образцов из масс с заполнителем из боксита (*1*) и корунда (*2*) от содержания вяжущего

(см. рис. 4, *б*, кривая *2*). При дальнейшем повышении концентрации вяжущего до 40 % у массы с заполнителем из боксита $П_{отк}$ снижается на 4,0–4,5 % до минимального значения 20,5 %, а $\sigma_{сж}$ увеличивается на 27–30 МПа и составляет 110–115 МПа. У масс с заполнителем из корунда в этом интервале наблюдается небольшой рост $П_{отк}$ до 2 %, а $\sigma_{сж}$ почти не изменяется. Из анализа рис. 4 видно, что оптимальное содержание вяжущего для масс с заполнителем из корунда составляет 30 %, из боксита 40 %.

На образцах с заполнителем из боксита, предварительно термообработанных при 1100 и 1300 °С, определяли температуру начала деформации под

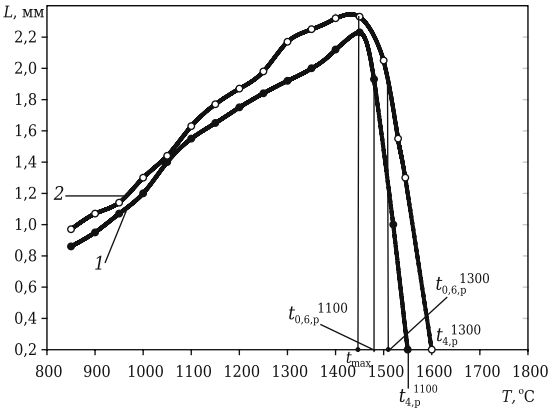

Рис. 5. Деформация *L* под нагрузкой при высоких температурах образцов массы с заполнителем из боксита, предварительно термообработанных при 1100 (*1*) и 1300 °С (*2*)

нагрузкой (рис. 5). Установлено, что максимальная температура начала деформации образцов обоих составов примерно одинакова и составляет 1450 °С, а температура начала деформации образцов, обожженных при 1100 °С, на 50–60 °С ниже, чем у образцов, обожженных при 1300 °С.

Таким образом, установлено влияние диаметра частиц заполнителя пластичной массы на ее основные структурно-механические свойства, подобран оптимальный зерновой состав заполнителя на основе боксита и корунда. С использованием подобранного зернового состава разработаны высокоглиноземистые массы на основе ИКВ боксита, пластифицированного огнеупорной глиной, для формования при низком давлении (до 10 МПа). Разработанные массы характеризуются объемопостоянством при повышенных температурах, высоким пределом прочности при сжатии (>100 МПа) и пониженной пористостью (20–21 %).

* * *

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

Библиографический список

1. ***Кащеев, И. Д.*** Неформованные огнеупоры : справ. изд. В 2 т. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / *И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский.* — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с.

2. ***Кащеев, И. Д.*** Производство огнеупоров : уч. пособие / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной.* — СПб. : Лань, 2017. — 344 с.

3. ***Дороганов, В. А.*** Огнеупорные керамобетоны : монография / *В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко.* — Saarbrucken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.

4. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.

5. ***Пивинский, Ю. Е.*** Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть 1. / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.

Pivinskii, Yu. E. Ceramic castables: concluding stage in the evolution of low-cement refractory concretes. Part I / *Yu. E. Pivinskii* // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 1/2. — P. 3–7.

6. ***Пивинский, Ю. Е.*** Керамические и огнеупорные материалы. Изб. тр. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 688 с.

7. ***Пивинский, Ю. Е.*** Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекольных вяжущих суспензий сложных составов от химической природы твердой фазы / *Ю. Е. Пивинский, В. И.*

Онищук, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 9. — С. 175–182.

8. ***Pivinskii, Yu. E.*** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

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.

9. ***Пивинский, Ю. Е.*** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избр. тр. Т. 1 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

10. ***Pivinskij, Yu. E.*** Materials on basis of highly concentrated ceramic binding suspensions. Refractories pressing using bauxite-based HCBS / *Yu. E. Pivinskij, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 3/4. — P. 106–110.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Прессование огнеупоров с применением ВКВС на основе боксита / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, И. В. Галенко* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 3. — С. 19–23.

11. ***Pivinskii, Yu. E.*** Materials on basis of highly concentrated ceramic binding suspensions. Evaluation of method for molding the bauxite ceramic concretes / *Yu. E. Pivinskij, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 5/6. — P. 180–183.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Оценка способов формования бокситовых керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 11–14.

12. ***Dobrodon, D. A.*** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on bauxite / *D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii* // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 5/6. — P. 205–210.

Добродон, Д. А. Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / *Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

13. ***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* // 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.

14. ***Pivinskii, Yu. E.*** The effect of thinning agents on rheological and technological properties of the bauxite HCBS system / *Yu. E. Pivinskii, Yu. N. Ermak, A. V. Cherevatova, N. A. Shapovalov* // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 169–174.

Пивинский, Ю. Е. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / *Ю. Е. Пивинский, Ю. Н. Ермак, А. В. Череватова, Н. А. Шаповалов* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 91–97.

15. ***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.

16. ***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. 17–21.

17. ***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.

18. ***Doroganov, V. A.*** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / *V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii* // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

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.

19. ***Doroganov, V. A.*** Plastic molding refractory mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions of high alumina fireclay / *V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. I. Evtushenko* // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 1. — P. 63–68.

Дороганов, В. А. Огнеупорные массы пластического формования на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / *В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. И. Евтушенко* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 120–127.

20. ***Doroganov, V. A.*** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / *V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii* // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

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. ■

Получено 07.05.19

© О. В. Гавшина, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, В. И. Онищук, Ю. Н. Трепалина, 2019 г.