

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), к. т. н. В. А. Дороганов²,
к. т. н. Е. А. Дороганов², П. В. Дякин¹

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

² ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 666.762.1:666.792.32

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СОВМЕСТНЫХ ДОБАВОК ГЛИНЫ И КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО РАЗЖИЖИТЕЛЯ (КОМР) В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМОБЕТОНОВ (Обзорная статья)

Обнаружена исключительная эффективность сочетания добавок глины совместно с введением разжижающих добавок комплексного органоминерального состава (КОМР). Применительно к прессованным высокоглиноземистым керамобетонам при давлении прессования 30 МПа достигнуты значения исходной пористости 14–15 %. В зависимости от состава масс и содержания добавок глины при сопоставительной их влажности в процессе статического прессования пористость материала с добавкой КОМР примерно равна пористости материала без добавки под давлением прессования в 3–6 раз ниже давления на материал с добавкой.

Ключевые слова: ВКВС, комплексный органоминеральный разжижитель (КОМР), керамобетон, реологические свойства.

В области производства и применения новых огнеупорных бетонов в настоящее время доминирует тенденция применения не столько виброналивных, сколько саморастекающихся или литых [1–4]. В связи с этим особое внимание уделяют разработке и освоению новых видов дефлокулянтов, которые характеризуются, как правило, сложным (композиционным) составом и существенно большей эффективностью по сравнению с традиционными.

Применительно к производству многих типов неформованных огнеупоров весьма перспективными и широко востребованными (в том числе и в РФ) являются производимые фирмой Almatix (Германия) диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы семейства ADS и ADW [1, 5–7]. Они многофункциональны по своему назначению и характеризуются сложным (композиционным) органо-минеральным составом в отличие от традиционных разжижающих добавок, состоящих из небольшого количества химических веществ — фосфатов, лимонной кислоты, цитрата натрия органических добавок и т. д. Для таких дефлоку-

лянтов характерен синергетический разжижающий эффект, состоящий в том, что суммарный эффект влияния превосходит эффект влияния каждого из имеющихся в системе компонентов. При этом для них характерен электростерический механизм стабилизации, в котором эффективно совмещаются как электростатический, так и стерический [1, 7–10].

Эффективное сочетание двух разнородных добавок разжижителей было обнаружено при получении и исследовании смешанных ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло [11]. Если в процессе измельчения ВКВС оптимальное значение pH регулировали добавкой жидкого стекла, то в процессе стабилизации дополнительно вводили небольшую по массе (менее 0,01 %) добавку лимонной кислоты. При этом пористость отливки была понижена с 20 до 17,5 %, а ее предел прочности при изгибе повышен от 2,6 до 4,6 МПа. Применительно к этой системе значительный эффект был обнаружен и при введении в состав ВКВС 1 %-ной добавки высокодисперсной часов-ярской глины (содержание частиц менее 1 мкм >70 %), что способствовало повышению седиментационной устойчивости ВКВС, понижению пористости отливки на 1,5 % и увеличению на 40–50 % прочности материала после обжига [12].

Применительно к технологии высокоглиноземистых ВКВС и многочисленных материалов на их основе разработан и детально



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

исследован [1, 7, 8, 13, 14] комплексный органо-минеральный разжижитель КОМР (патент 2238921 РФ фирмы «Керамбет-Огнеупор»). Он получен при помощи оптимального сочетания триполифосфата натрия (ТПФ), традиционно применяемого в технологии высокоглиноземистых керамобетонов [1], и органического пластификатора СБ-3 или СБ-5, синтезированного на основе кубовых остатков резорциновых смол и весьма эффективного модификатора для цементных бетонов. Основные закономерности и механизм разжижения ВКВС добавками КОМР сформулированы в работах [14, 15].

В технологии пресованных высокоглиноземистых керамобетонов или набивных (вибропневмотрамбованных) масс с целью оптимизации процесса применяют не только разжижение исходных ВКВС, но и пластификацию масс на их основе. В этом отношении весьма эффективными оказались КОМР, которые в сочетании с добавками традиционно применяемой для этой цели огнеупорной глины усиливают эффект пластификации. В работах [16, 17] исследовали ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота (75,5 % Al_2O_3), характеризующуюся при $C_V = 0,71$ дилатантными свойствами (значения $\eta_{эфф}$ при значениях $\dot{\epsilon} = 1$ и $400 \text{ c}^{-1} \approx 1,8$ и $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ соответственно (рис. 1). После введения 3 % огнеупорной глины влажностью 50 % при значении $C_V = 0,69$ ВКВС характеризовалась ярко выраженной тиксотропией ($\eta_{эфф}$ при $\dot{\epsilon} \approx 1 \text{ c}^{-1}$ около $30 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Эффективность совместного введения в состав ВКВС как глины, так и КОМР подтверждается экспериментальными данными (рис. 1). Максимальное различие между реологическими свойствами сравниваемых суспензий характерно для участка тиксотропного течения (значения $\dot{\epsilon}$ до 9 c^{-1}), а в области $\dot{\epsilon} < 3 \text{ c}^{-1}$ вязкость суспензии без введения КОМР (см. рис. 1, а, кривая 1) в 90–150 раз превышает $\eta_{эфф}$ для ВКВС с добавкой КОМР (см. рис. 1, б, кривая 1). По мере повышения $\dot{\epsilon}$ показатели соотношения вязкости понижаются в области $\dot{\epsilon} > 400 \text{ c}^{-1}$ и достигают 2,5–3,0. Если для суспензий без введения КОМР характерен чисто тиксотропный характер течения (см. рис. 1, а), то для суспензии с разжижающей добавкой — тиксотропно-дилатантный (см. рис. 1, б). Минимальная вязкость ее достигается при $\dot{\epsilon} = 20\text{--}30 \text{ c}^{-1}$. При этом следует отметить, что показатели вязкости для ВКВС, содержащих глину и КОМР (см. рис. 1, б, кривые 2–4), даже при максимальных значениях скорости сдвига многократно ниже показателей вязкости смешанных суспензий без КОМР при тех же значениях $\dot{\epsilon}$ (см. рис. 1, а, кривые 2–4). Разжижающий эффект комплексной органо-минеральной добавки для смешанных суспензий в системе высокоглиноземистый шамот – огнеупорная глина несравненно выше, чем для исходной ВКВС высокоглиноземистого шамота. Для исходной ВКВС введение КОМР при

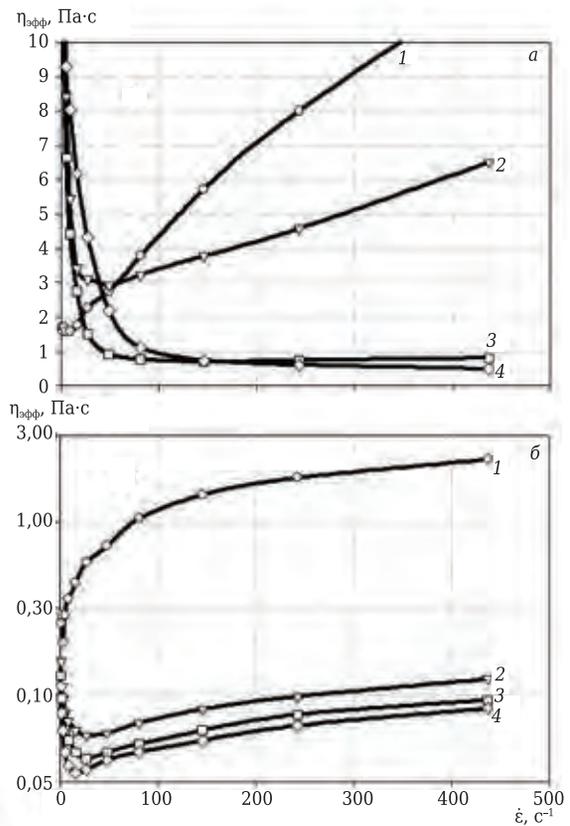


Рис. 1. Сопоставительная оценка зависимости эффективной вязкости $\eta_{эфф}$ от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ для исходной ВКВС (1) и с добавками ЛТ-0: 2 — 1 %; 3 — 3 %; 4 — 5 % (а) и дополнительной оптимальной добавкой КОМР (б)

$\dot{\epsilon} = 1\text{--}9 \text{ c}^{-1}$ приводит к 4–7-кратному уменьшению вязкости, для смешанной суспензии это соотношение составляет от 80 до 150, т. е. примерно в 20 раз больше.

Как и в случае ВКВС боксита [15], эффект введения КОМР обусловлен тем, что в литейной системе достигается повышение объемной доли кинетически свободной жидкости c_{wk} за счет эквивалентного уменьшения кинетически связанной жидкости c_{ws} . Последнее обуславливает резкое уменьшение вязкости суспензии (при неизменной влажности) и понижение пористости отливки, формуемой в пористой форме.

Известно, что пористость отливок, формуемых методом литья в пористых формах, в основном определяется исходной концентрацией суспензии и вязкостью при низких значениях скорости или напряжения сдвига. С учетом того, что введение добавок глины сопровождается как понижением объемной концентрации суспензии, так и значительным ростом вязкости (тиксотропия), пористость отливок возрастает. В процессах же пресования или вибропневмотрамбования керамобетонов, при которых достигается минимальная вязкость разрушенной тиксотропной структуры матричной системы исходных пластифицированных формовочных систем, достигается бóльшая степень уплотнения (меньшая

пористость), чем в случае систем, не содержащих глину. При этом значительный дополнительный эффект достигается сочетанием добавок глины и КОМР (рис. 2) [16]. Исходная пористость отливки при введении добавок глины (см. рис. 1, б, кривая 1) существенно (на 4,5 %) повышается уже при 1 %-ном содержании глины, а при 5 %-ном — увеличивается до 26 % (общее увеличение 9 %). Введение оптимальной (0,02 мас. %) добавки КОМР применительно к исходному (без добавки глины) составу сопровождается понижением

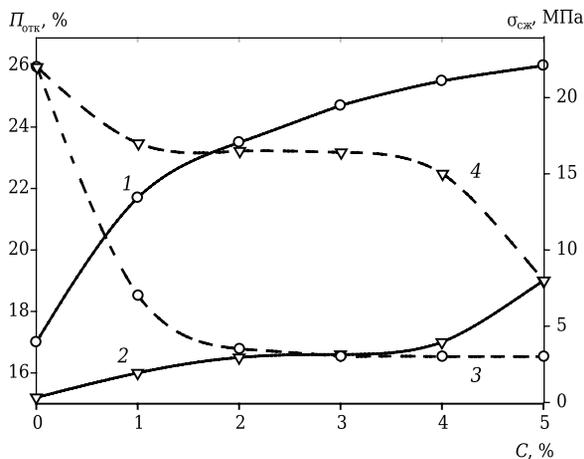


Рис. 2. Влияние содержания огнеупорной глины C в ВКВС высокоглиноземистого шамота на $P_{отк}$ (1, 2) и $\sigma_{сж}$ (3, 4) отливок, полученных из ВКВС без добавки (1, 3) и с оптимальным содержанием КОМР (2, 4)

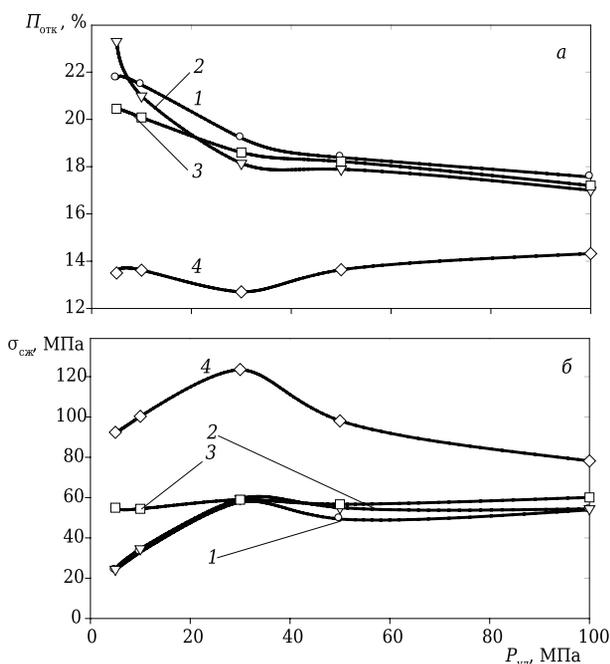


Рис. 3. Влияние удельного $P_{уд}$ на $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) обожженных при 1300 °С образцов керамобетонов с содержанием матричной системы 40 % с разным составом последней: 1 — исходная ВКВС; 2 — с добавкой 2 % огнеупорной глины; 3 — с добавкой 0,02 % КОМР; 4 — с добавкой 2 % огнеупорной глины и 0,02 % КОМР

пористости отливок от 17 до 15 % (см. рис. 2, кривая 1). Вплоть до 3 %-ного содержания глины открытая пористость $P_{отк}$ не превышает 16,5 %, а при 5 %-ном — 19 % (см. рис. 2, кривая 2). Разница в $P_{отк}$ между кривыми 1 и 2 возрастает при введении 3 %-ной добавки глины и достигает 8 % (46 отн. %). В свою очередь, предел прочности при сжатии высушенных отливок $\sigma_{сж}$ определяется их пористостью (см. рис. 2, кривые 3 и 4). Максимальная разница в $\sigma_{сж}$ между сравниваемыми системами также соответствует 3 %-ной добавке глины. При этом $\sigma_{сж}$ отливок на основе суспензии с добавкой КОМР (см. рис. 2, кривая 4) почти в 6 раз выше, чем без нее (см. рис. 2, кривая 3).

В работе [17] была поставлена практическая задача — установить, какими параметрами должны обладать исходные формовочные системы применительно к процессу прессования для того, чтобы при относительно низких давлениях достигнуть повышенной степени уплотнения. При этом ставилась и дополнительная задача — достижение названных результатов при условии минимального содержания добавки глины.

В качестве исходной была использована ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота [16]. В качестве огнеупорного заполнителя был использован тот же высокоглиноземистый плотноспеченный шамот производства Семилукского огнеупорного завода. Содержание матричной системы варьировалось в пределах 30–40 %, а заполнителя с $d_{max} = 5$ мм — от 60 до 70 %. Зерновое распределение выбирали с учетом достижения максимальной плотности упаковки [1, 15].

Минимальная пористость прессовок при низких (30 МПа) давлениях достигнута при использовании исходных масс, содержащих 40 % матричной системы при их влажности 5,5–6 %.

На рис. 3 показано влияние удельного давления прессования $P_{уд}$ на $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ образцов пластичных масс, термообработанных при 1300 °С. При этом изучены массы с сопоставимым зерновым составом, но различающиеся содержанием одной или нескольких добавок. Последний фактор в данном случае является определяющим. $P_{отк}$ в области низких (5–10 МПа) давлений прессования понижается в следующем порядке: масса с добавкой 2 % огнеупорной глины (рис. 3, а, кривая 2) → исходная ВКВС без добавок (см. рис. 3, а, кривая 1) → масса с добавкой 0,02 % КОМР (см. рис. 3, а, кривая 3) → масса с совмещенной добавкой (глина + КОМР, см. рис. 3, а, кривая 4). Для массы, пластифицированной глиной (см. рис. 3, а, кривая 2) при $P_{уд} > 20$ МПа достигается несколько меньшее значение пористости, чем для исходной (см. рис. 3, а, кривая 1) и с добавкой КОМР (кривая 2). Для массы, соответствующей кривой 4 (см. рис. 3, а), минимальная $P_{отк}$ и максимальный $\sigma_{сж}$ достигаются при $P_{уд} = 30$ МПа. Обусловлено это тем, что при принятой влажности это давление является критическим, соответствующим пере-

ходу трехфазной дисперсной системы в двухфазную. Объемная доля жидкости в системе при этом соответствует пористости прессовки [17]. Для масс другого состава (см. рис. 3, а, кривые 1–3) отмечается обычная закономерность уплотнения. В случае применения масс такого же состава с пониженным содержанием матричной системы тв (массовой доли вяжущего) $P_{отк}$ оказалась заметно ниже: 18,7 и 16 % при $m_b = 30$ и 35 % ($P_{уд} = 10$ МПа).

Столь низкая (см. рис. 3, а, кривая 4) пористость прессовки (14–15 % после сушки при 110 °С) при прессовании масс с использованием ВКВС не получали даже с применением $P_{уд}$ до 200–500 МПа. Благодаря этому массы характеризуются повышенной механической прочностью как в исходном, так и в термообработанном состоянии. При пониженном $P_{уд}$ показатели $\sigma_{сж}$ для кривой 4 (см. рис. 3, б) в 2–3 раза выше, чем для кривых 1–3 (см. рис. 3, б). Следовательно, массы оптимального состава будут характеризоваться более тонкокапиллярной структурой, а соответственно, и повышенной стойкостью в службе.

Библиографический список

1. **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.
2. **Skuratov, M. A.** Cast (self-flow) ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullite-silicon carbide ceramic castables / M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.
3. **Скуратов, М. А.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокремниевых керамобетонов / М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 1. — С. 25–31.
3. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, A. J. M. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden : GolierVerlag GmbH, Germany, 2015. — 734 p.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
5. **Pivinskii, Yu. E.** Dispersing (deflocculating) aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 201–209.
- Пивинский, Ю. Е. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.
6. **Pivinskii, Yu. E.** The selective thinning effect of dispersing aluminas / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 246–249.
- Пивинский, Ю. Е. О селективном характере разжижающего эффекта диспергирующих глиноземов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 17–21.
7. **Pivinskii, Yu. E.** A study and comparative assessment of the thinning effect in deflocculants. Part 1. Bauxite-based highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение комплексной органо-минеральной разжижающей добавки 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 огнеупорным полифракционным огнеупорным наполнителем) позволяет уже при низких давлениях прессования (30 МПа) получить материал с исходной пористостью 14–15 %, характеризующийся повышенной механической прочностью. Полученные пластичные массы могут производиться как в виде набивных масс, так и в виде уплотненных брикетов или заготовок (для локального ремонта). Еще более перспективными такие массы могут оказаться в производстве прессованных огнеупоров повышенной плотности.

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

/ Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 343–352.

Пивинский, Ю. Е. Изучение и сопоставительная оценка разжижающего эффекта дефлокулянтов. 1. ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 7. — С. 27–36.

8. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 52, № 1. — P. 419–423.

Пивинский, Ю. Е. Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16.

9. **Пивинский, Ю. Е.** Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекольных вяжущих суспензий сложных составов от химической природы твердой фазы / В. И. Онищук, В. А. Дороганов, Е. В. Коробанова [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 9. — С. 175–182.

10. **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.

11. **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.

12. **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.

13. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / *Yu. E. Pivinskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

Пивинский, Ю. Е. Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 1. — С. 16–23.

14. **Pivinskii, Yu. E.** Effect of thinning on properties of high-alumina castables / *Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, Yu. N. Ermak* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 78–83.

Пивинский, Ю. Е. О влиянии разжижающих добавок на свойства высокоглиноземистых керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Ю. Н. Ермак* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2003. — № 6. — С. 27–33.

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

16. **Doroganov, V. A.** Thinning and plasticization of HCBS (highly concentrated ceramic binding suspension) based on high-alumina chamotte / *V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 172–176.

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.

17. **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 06.09.20

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

35th Assembly AMC
European Advanced Materials Congress
22 - 24 March 2021 | Stockholm, Sweden

JOIN US IN THE
CITY OF NOBEL
STOCKHOLM, SWEDEN

<https://www.advancedmaterialscongress.org/oct20/>