

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup>, П. В. Дякин<sup>2</sup>, Д. В. Горбачев<sup>3</sup>, К. Э. Н. С. А. Стрельцов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ООО «ВКВС-Технологии», г. Липецк, Россия

УДК 666.762.1:66.063.62

## ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВКВС. Часть I

Методом мокрого измельчения в дисковой шаровой мельнице получены высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) на основе боя фарфоровых электроизоляторов и перлита с объемной концентрацией твердой фазы до 70 % и требуемыми реотехнологическими свойствами. Полуфабрикат, полученный методом шликерного литья и центробежным формованием, характеризуется исходной пористостью 20–22 % и усадкой при сушке менее 0,05 %.

**Ключевые слова:** ВКВС, перлит, мокрое измельчение, реотехнологические свойства, дисперсность, шликерное литье, центробежное формование, усадка при сушке.

В последнее время технологии, связанные с получением и применением ВКВС, достаточно интенсивно развивались и совершенствовались преимущественно в области формованных и неформованных огнеупоров [1–5]. Между тем они уже являются эффективными или могут быть не менее эффективными в области получения разнообразных керамических материалов. В настоящее время подавляющее большинство изделий из кварцевой керамики изготавливается с применением ВКВС кварцевого стекла или плавленного кварца [6, 7]. Ранее была показана эффективность ВКВС применительно к получению корундовой керамики [2, с. 480], керамики на основе муллита, корундоцирконна [3, с. 141]. Весьма эффективны ВКВС применительно к технологии высокоглиноземистой керамики (89–91 %  $Al_2O_3$ ). На основе ВКВС боксита ее нулевая открытая пористость была достигнута при температуре обжига 1400–1450 °С [4, с. 224], что значительно ниже, чем в традиционных технологиях.

### АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ

По нашим предположениям, в области керамического производства существует весьма обширный по объемам производства класс изделий, при изготовлении которых посредством применения технологий на основе ВКВС может быть достигнут значительный технико-экономический эффект. Речь идет о производстве не только рядовых или средних, но и крупногабаритных фарфоровых изоляторов, формируемых преимущественно из пластичных масс [8–11] и характеризующихся значи-

тельной массой (до 1500 кг), высотой до 3 и диаметром до 2 м. С учетом значительных усадок таких изделий при сушке (5–6 %) и обжиге (до 15 %) их производство связано с технологическими проблемами и значительными потерями за счет брака. Вследствие этого цена такой и даже значительно менее габаритной электроизоляционной продукции достигает 250–300 тыс. руб. за тонну [12, 13], что в 40–50 раз выше цены близких по химическому составу традиционных шамотных огнеупоров, обжигаемых при тех же температурах, что и электротехнический фарфор [8]. Для формования подобных фарфоровых изделий со сложной формой применяют также шликерное литье, которое связано с аналогичными проблемами.

Предполагается, что ВКВС соответствующего химического состава могут быть получены на основе предварительно изготовленного спека или, что более эффективно с технико-экономической точки зрения, на основе боя и брака аналогичных по химико-минеральному составу изделий. Следует отметить, что существует многолетняя заводская практика применения обожженного фарфорового боя в традиционной технологии производства этой продукции. Известно, например, что в составе фарфоровых масс для высоковольтных изоляторов содержание фарфорового боя находится в пределах 5–20 % [8, с. 63], в глазурах — 19–29 % [8, с. 72]. Из приведенных данных очевиден значительный выход брака в производстве изоляторов.

Не исключено, что технологии, основанные на ВКВС, в ряде случаев могут оказаться эффек-

тивными в довольно обширной области производства изделий из полуфарфора и твердого фаянса [10, 11]. С учетом пониженных требований по водопоглощению (3–5 % для полуфарфора и 10–12 % для твердого фаянса) эти характеристики могут быть достигнуты при пониженных температурах обжига и незначительных усадках по сравнению с традиционными технологиями.

По аналогии с классификацией типов огнеупоров по их химико-минеральному составу [5, с. 47] полученные в настоящей работе керамические материалы нами именованы как алюмосиликатные, а еще более конкретно в этом классе они относятся к группе полукислых, содержащих от 14 до 28 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и от 65 до 85 %  $\text{SiO}_2$  [5]. Между тем для керамических материалов аналогичного химического состава и полученных из относительно высокодисперсных формовочных систем существуют и традиционные их наименования: фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика и им подобные. Все они относятся также к более широкому и обобщающему классу «тонкая керамика» [10, 11].

Условно можно прогнозировать, что эффективность технологии на основе ВКВС в рассматриваемой области может суммироваться из следующих составляющих. Исходные литейные формовочные системы (ВКВС) будут характеризоваться существенно меньшей исходной влажностью по сравнению с традиционными пластичными масса-ми или суспензиями для шликерного литья. Полуфабрикат, полученный из ВКВС методами шликерного литья или центробежного формования, будет характеризоваться не только значительно меньшей исходной пористостью, но и значительно (в десятки раз!) меньшей усадкой при сушке по сравнению с этими показателями аналогичных шликерных отливок или изделий пластического формования. Усадки при спекании также будут в 1,5–2,0 раза понижены. С учетом имеющейся 25-летней заводской практики производства крупногабаритных кварцевых огнеупоров, производимых по центробежной технологии [1–4], можно предположить, что большинство массивных изоляторов, имеющих форму тел вращения и формуемых в настоящее время преимущественно из пластичных масс, могут быть изготовлены таким же центробежным способом. Этот способ по сравнению с весьма трудоемкими традиционными может иметь значительные технико-экономические преимущества.

Одно из направлений в настоящих исследованиях состоит в значительном (на 200–250 °С) понижении конечной температуры обжига материалов, что достигается не только повышенной дисперсностью ВКВС, но и подбором состава,

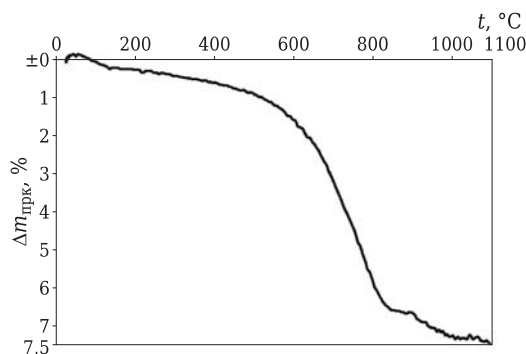
характеризующегося пониженной температурой спекания (до водопоглощения  $\leq 0,5$  %). Согласно данным [4, с. 205], такое значительное понижение конечной температуры процесса сопровождается уменьшением энергозатрат не менее чем в 3–4 раза.

Применительно к получению тонкокерамических полуфарфоровых литейных систем эффективность получения и применения в их составе ВКВС отошающих компонентов (кварцевый песок и пегматит) была показана еще в 90-х годах прошлого века [3, с. 199–204]. Было не только достигнуто повышение механической прочности при значительном понижении температуры спекания керамики, но и увеличена ее термостойкость за счет значительного уменьшения теплового расширения [3, с. 202]. Если в предшествующем исследовании [3] пластичные (глинистые) компоненты вводили в исходном состоянии совместно с мокромолотой отошающей частью, то в настоящем исследовании была поставлена задача получения ВКВС на основе твердой фазы (бой керамики или спек), включающей все компоненты тонкокерамического состава.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В качестве исходного материала использовали бой (брак) обожженных как глазурованных, так и неглазурованных электрофарфоровых изделий, производимых в ООО «КДС – Липецк» и характеризующихся водопоглощением ниже 0,7 % при значении предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  в пределах 30–40 МПа. Материалы этого класса согласно ГОСТ 20419 (материалы керамические электротехнические) относятся к подгруппе 110 — силикатный фарфор (массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 30 %). Для высоковольтного полевошпатового фарфора содержание основных оксидов обычно следующее, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20–24,  $\text{SiO}_2$  70–75,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  4–6 [10, 11]. Характерная особенность электрокерамики, производимой в ООО «КДС – Липецк» — наличие в ее составе кроме традиционных составляющих добавки диоксида (12–15 %), способствующего понижению температуры спекания материала. При этом в качестве сырья использованы породы Южного Прибайкалья, которые содержат 54–57 %  $\text{SiO}_2$ , 23–26 %  $\text{CaO}$ , 13–14 %  $\text{MgO}$  [14]. Нашими исследованиями установлено, что диоксидовая порода характеризуется значительными (до 7,5 %) потерями массы при термообработке (рис. 1).

Максимальные потери массы, зависящие от содержания в породе карбонатов кальция и магния, отмечаются в интервале температур 500–800 °С. Сам по себе диоксид не образует расплава при низких температурах, но в смеси с дру-



**Рис. 1.** Влияние температуры нагрева  $t$  (скорость подъема температуры 400 °C/ч) на потери массы  $\Delta m_{\text{прк}}$  образца диопсидовой породы

гими компонентами в результате образования легкоплавких эвтектик эффективно снижает температуру образования жидкой фазы.

Если оценивать состав исходного материала с точки зрения закономерностей и условий получения ВКВС, то его особенность состоит в том, что он в определенных соотношениях содержит не только кислые ( $\text{SiO}_2$ ) или амфотерные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), но и основные оксиды ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ). При этом каждый из оксидов имеет специфический характер взаимодействия с дисперсионной средой ВКВС (водой), что влияет на характеристику ВКВС и отливки на их основе. Для столь сложных систем с «полярными» оксидами ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  или  $\text{MgO}$ ) характерен эффект гетерокоагуляции. С учетом предшествующих исследований предполагали, что значительное улучшение реотехнологических свойств изучаемых ВКВС может быть достигнуто введением в их состав дополнительного компонента — высокодисперсного перлита.

Проведенные в предшествующие годы исследования по получению ВКВС перлита показали перспективность их применения для самых различных направлений силикатного материаловедения [1, 2, 4, 15]. Практическая значимость исследований по получению ВКВС перлита и их применению в качестве компонента керамических масс состоит не только в возможности существенного понижения температуры обжига изделий технической керамики, но и в эффективном применении для других сфер. Известно, например, что на основе перлита синтезированы различные промышленные стекла для производства низковольтных изоляторов электросетей. На основе перлита получены также ситаллы (стеклокерамика), характеризующиеся твердостью выше, чем у стали [16].

Перлиты представляют собой алюмосиликатные вулканические стекла, образующиеся при извержении горных пород. Они содержат в основном аморфное (стеклообразное) вещество, обра-

зованное из загустевшей, но не закристаллизовавшейся силикатной магмы [15, 16]. Особенность перлитов заключается в наличии в их структуре гидратированной воды, содержание которой ориентировочно определяется потерей массы при прокаливании (~4 %). Исходный перлит характеризуется определенной (обычно до 6 %) открытой пористостью. Истинная плотность перлита 2,35 г/см<sup>3</sup>, боя керамики 2,65 г/см<sup>3</sup>.

Перлиты по химическому составу близки к полевым шпатам — одному из трех базовых сырьевых компонентов масс для электрофарфора. Согласно данным [8, 10, 11], полевые шпаты или пегматиты чаще всего содержат, мас. %:  $\text{SiO}_2$  65–75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10–20,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  10–18. Преимущество перлита как компонента ВКВС для получения алюмосиликатной керамики состоит в его стеклообразной структуре, способствующей ускорению процесса мокрого измельчения и в возможности целенаправленного регулирования содержания в суспензиях ультрадисперсных частиц. Последние, как это будет показано в настоящей статье, выполняют стабилизирующую роль для ВКВС сложного химического состава. Кроме того, перлиты в данном случае рассматриваются и в качестве компонента, способствующего значительному понижению температуры обжига материала.

В таблице приведен химический состав исходных материалов (бой керамики, перлит) и ВКВС смешанного состава (80 % керамики + 20 % перлита). С точки зрения получения ВКВС химический состав материалов (в особенности боя керамики) отличается весьма сложным составом ввиду того, что содержит не только кислый ( $\text{SiO}_2$ ) и амфотерный оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), но и щелочные ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) и основные ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) оксиды. Каждая из групп перечисленных оксидов оказывает специфическое влияние на технологию получения ВКВС и их реотехнологические свойства. Это отражено в известной классификации ВКВС [1, 3, 5], основанной на показателе ионного потенциала (ИП) элемента, определяемого как заряд иона  $z$  к ионному радиусу  $r$  ( $\text{ИП} = z/r$ ). В таблице приведены не только показатели ИП для ионов тех оксидов, которые присутствуют в составе исходных материалов, но и относительная доля их ИП в общем (суммарном) его показателе. С учетом того, что в литературе приводятся различные значения ионных радиусов (по Гольдшмидту, Полингу, Белову и др.), в качестве ИП приведены его усредненные значения, предложенные в работе [5, с. 127].

Из таблицы следует, что оба исходных материала — бой керамики и перлит характеризуются суммарным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 90 %.

Эти оксиды отличаются максимальными показателями ИП, и их суммарная доля в нем составляет 97,3 и 98,3 % для керамики и перлита соответственно. Поэтому, несмотря на весьма сложный состав ВКВС на основе принятых материалов, согласно классификации керамических вяжущих [1, 3, 5] они относятся к классу кислотно-амфотерных, которые характеризуются значением ИП 60–85. При этом ИП перлита приближается к его нижнему значению для кислых ВКВС (85–100). Исходя из проанализированных данных, при постановке экспериментов по получению ВКВС предполагали, что при оптимизации технологического процесса можно получить их с высокой объемной концентрацией  $C_V$  и удовлетворительными реотехнологическими свойствами. Для ВКВС данного класса чаще всего отмечается тиксотропно-дилатантный характер течения [1–4].

Кардинальное отличие исследуемых в настоящей работе ВКВС от ранее изученных [1–4] состоит в том, что их твердая фаза содержит значительное количество не только щелочно-земельных ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), но и щелочных ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) оксидов. По сравнению с базовыми оксидами алюмосиликатных ВКВС ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) щелочные оксиды характеризуются значительно большей растворимостью и высоким pH растворов [5, с. 128]. Несмотря на то что щелочные или основные оксиды в составе исходных материалов находятся в связанном состоянии, они оказывают значительное влияние как на технологию получения ВКВС, так и на их реотехнологические свойства.

В рассматриваемом аспекте заслуживают внимания исследования по реализации принципов получения ВКВС применительно к изготовлению высокодисперсных и достаточно концентрированных ( $C_V = 0,59$ ) стекольных суспензий [17]. В качестве исходного материала применяли бой тарного стекла, содержащего, мас. %:  $\text{SiO}_2$  72,  $\text{Na}_2\text{O}$  14,  $\text{MgO} + \text{CaO}$  11. Было обнаружено, что при измельчении и последующем старении

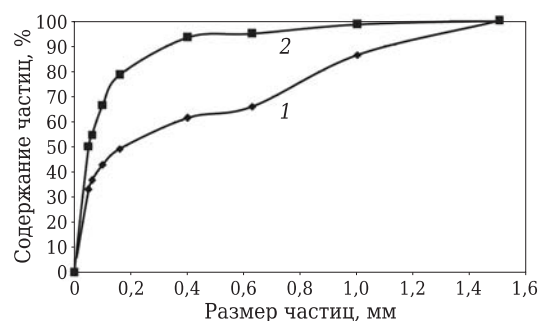


Рис 2. Интегральные кривые распределения частиц по размерам исходного измельченного боя керамики (1) и перлита (2)

суспензий в системе происходит существенное «выщелачивание» стекла с образованием на поверхности частиц геля кремнекислоты и растворимого силиката натрия. Это обеспечивает электростатическую стабилизацию суспензий [17]. Указанное химическое взаимодействие сопровождается повышением pH до 12,1 [17]. Высокий уровень щелочности жидкой фазы суспензий обусловлен тем, что она представляет собой достаточно концентрированный раствор силиката натрия (аналог натриевого жидкого стекла) с модулем 2,9 [17]. Твердая фаза такого раствора состоит из 74 %  $\text{SiO}_2$  и 26 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

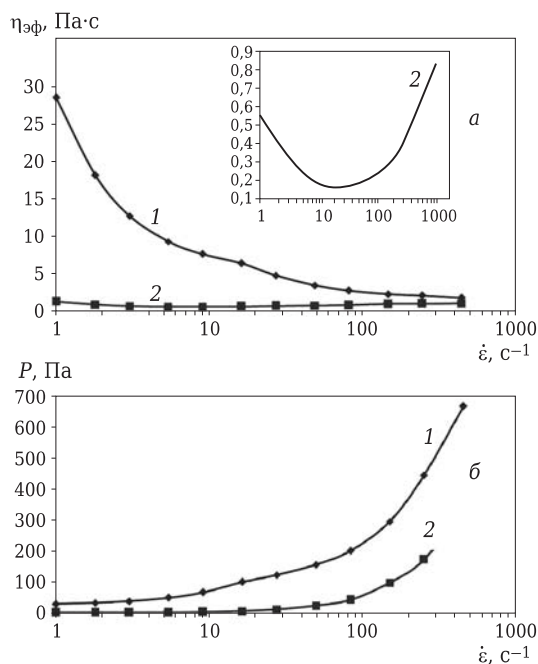
Несмотря на существенно меньшее содержание щелочных и основных оксидов в изучаемых нами материалах, можно предположить, что и в процессе получения ВКВС рассматриваемых составов возможно протекание подобного взаимодействия. Последнее может оказывать значительное влияние не только на кинетику процесса измельчения и реотехнологические свойства ВКВС, но и на их структурообразование (полимеризацию).

Исходные материалы — бой бракованных изделий и перлит (фракция 1–3 мм) подвергали предварительному сухому дроблению и измельчению в вертикальной мельнице динамического самоизмельчения (г. Владикавказ). Дисперсность и

#### Химический состав и показатели ионных потенциалов твердой фазы ВКВС изученных составов\*

| Оксид                   | Ионный потенциал | Керамика      |         | Перлит        |         | Смесь с 20 % перлита |         |
|-------------------------|------------------|---------------|---------|---------------|---------|----------------------|---------|
|                         |                  | содержание, % | доля ИП | содержание, % | доля ИП | содержание, %        | доля ИП |
| $\text{SiO}_2$          | 96,2             | 67            | 64,45   | 76            | 73,1    | 68,8                 | 66,2    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 56,3             | 22            | 12,38   | 13,9          | 7,83    | 20,4                 | 11,5    |
| $\text{CaO}$            | 19,6             | 4             | 0,78    | 0,87          | 0,17    | 3,4                  | 0,67    |
| $\text{MgO}$            | 28,2             | 2,1           | 0,59    | 0,32          | 0,09    | 1,75                 | 0,49    |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 10,35            | 0,7           | 0,07    | 4,6           | 0,48    | 1,48                 | 0,15    |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 7,5              | 3,4           | 0,25    | 3,6           | 0,27    | 3,44                 | 0,26    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 45,8             | 0,8           | 0,36    | 0,72          | 0,33    | 0,78                 | 0,36    |

\* ИП керамики 78,9, перлита 82,3, смеси с 20 % перлита 79,6.



**Рис. 3.** Влияние скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  на эффективную вязкость  $\eta_{\text{эф}}$  (а) и напряжение сдвига  $P$  (б) ВКВС на основе боя керамики ( $C_V = 0,65$ ) непосредственно после измельчения (1) и дополнительного разжижения введением добавки Castament FS-20 (2)

зерновое распределение продуктов измельчения показаны на рис. 2. Видны полидисперсный характер распределения зерен в материале и достаточно высокое содержание в нем относительно мелких частиц размером менее 0,1 мм (около 43 и 65 % для кривых 1 и 2 соответственно). Минимальные размеры частиц в порошке 5–10 мкм, насыпная плотность измельченного материала 1,19 и 1,10 г/см<sup>3</sup> для кривых 1 и 2 соответственно, следовательно, коэффициент их упаковки  $K_{\text{уп}} \approx 0,45$ .

### ПОЛУЧЕНИЕ ВКВС И ИХ РЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследования мокрого измельчения материалов с целью получения ВКВС проводили в два этапа. На первом этапе на основе каждого из материалов (бой керамики или перлит) в лабораторной керамической 50-л шаровой мельнице получали индивидуальные ВКВС с оптимальными по дисперсности, концентрации и реологическим свойствам параметрами. С учетом химического состава материалов, характеризующихся значительным содержанием щелочных (основных) оксидов (см. таблицу) процесс мокрого измельчения осуществляли в щелочной области значений pH (8,5–9,0). После окончания измельчения продолжительностью 20–24 ч ВКВС отделяли от мелющих тел с целью стабилизации и подвергали механическому перемешиванию [1–4]. При необходимости дополнительно вводили разжижающие добавки.

На основе исходных ВКВС методом шликерного литья получали отливки в виде балочек размерами 12×12×80 мм. Опыты по центробежному формованию образцов в виде цилиндров с наружным диаметром 70 мм проводили с использованием лабораторной установки, показанной в книге [3, с. 589]. В процессе предварительных исследований было установлено, что отличительной особенностью ВКВС на основе боя керамики (без введения перлита) является их агрегативная неустойчивость, проявляющаяся в значительном росте эффективной вязкости в процессе хранения (в покое) или даже продолжительного механического перемешивания.

Для улучшения реотехнологических свойств подобных ВКВС непосредственно перед их применением дополнительно вводили дефлокулирующие (разжижающие) композиционные добавки, которые характеризуются синергетическим эффектом их применения [4, 18]. Если в процессе мокрого измельчения для разжижения вводили добавки жидкого стекла (около 0,1 % по твердому), то на стадии дополнительной стабилизации использовали добавки Castament FS-20, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров и характеризующиеся электростерическим механизмом стабилизации [4, 18]. В ряде случаев дополнительно вводили добавки лимонной кислоты, которые в сочетании с жидким стеклом оказались весьма эффективными дефлокулянтами [4, 18, 19]. Эффективность введения добавки Castament FS-20 проиллюстрирована на рис. 3 (кривая 2).

Стабилизированная ВКВС характеризуется не только резким снижением  $\eta_{\text{эф}}$  в области низких и средних (до 20 с<sup>-1</sup>) значений скорости сдвига, но и изменением характера течения — от тиксотропного к тиксотропно-дилатантному. Между кривыми 1 и 2 рис. 3 в области  $\dot{\epsilon} = 1 \div 10$  с<sup>-1</sup> отмечается более чем 30-кратная разница в показателях  $\eta_{\text{эф}}$ . Если минимальная вязкость разрушенной тиксотропной структуры для кривой 1 достигается при  $\dot{\epsilon} \approx 500$  с<sup>-1</sup>, то для кривой 2 — при  $\dot{\epsilon} \approx 5 \div 10$  с<sup>-1</sup>. Суспензия после дополнительного разжижения и стабилизации характеризуется незначительной дилатансией — при 50-кратном увеличении скорости сдвига (с 10 до 500 с<sup>-1</sup>) ее  $\eta_{\text{эф}}$  возрастает только в 3 раза (до 0,75 Па·с). Технологический эффект дополнительной стабилизации состоит в значительном понижении пористости литого полуфабриката. Так, пористость шликерной отливки из ВКВС (кривые 1 и 2, рис. 3) составила 30 и 26 % соответственно.

Для улучшения реотехнологических свойств и придания стабильных свойств ВКВС на основе боя керамики был изучен вариант технологии, предусматривающий введение в их состав доба-

вок предварительно полученной ВКВС на основе перлита, которая характеризовалась высокой стабильностью свойств даже при длительном хранении, большей объемной концентрацией, чем суспензия на основе боя керамики, тиксотропно-дилатантным характером течения при довольно низкой вязкости в области средних скоростей сдвига. Поэтому пористость отливки на ее основе оказалась значительно ниже (около 20 %).

При постановке настоящих исследований предполагали, что введением ВКВС перлита окажется возможным достижение стабилизирующего эффекта, который ранее был реализован при введении в состав бокситовых или корундовых ВКВС высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [3, 4, 18]. Этим хотели также решить задачу значительного понижения температуры спекания материала. Методом смешивания были подготовлены пробы ВКВС композиционного состава с содержанием 10, 20, 30, 50, 75 мас. % перлита. Для сопоставительных исследований изучали суспензии и отливки как указанных составов, так и индивидуальных (исходных). В результате предварительных исследований был установлен существенный положительный эффект за счет получения и применения ВКВС смешанного состава. Основные исследования были проведены на оптимизированном составе, состоящем из 80 % ВКВС керамики и 20 % перлита (по сухому). В отличие от ярко выраженного тиксотропного характера течения ВКВС на основе боя керамики (см. рис. 3, кривая 1) суспензии смешанного состава обладают тиксотропно-дилатантным течением (рис. 4).

Для ВКВС смешанного состава при всех значениях  $C_V$  в области минимальных значений  $\dot{\epsilon}$  отмечаются повышенные значения  $\eta_{\text{эф}}$  по сравнению с таковой при значении  $\dot{\epsilon}$  в пределах  $10\text{--}80\text{ с}^{-1}$ , т. е. в том интервале, в котором достигается минимальная вязкость разрушенной тиксотропной структуры  $\eta_{\text{та}}$ . Если показатели  $\eta_{\text{эф}}$  при  $\dot{\epsilon} = 1\text{ с}^{-1}$  в зависимости от  $C_V$  находятся в пределах  $0,5\text{--}2,5\text{ Па}\cdot\text{с}$ , то при увеличении  $\dot{\epsilon}$  до  $20\text{ с}^{-1}$  уменьшаются до  $0,1\text{ Па}\cdot\text{с}$ . Максимальная разница показателей  $\eta_{\text{эф}}$  отмечается в области дилатантного течения, проявляющегося в области повышенных значений  $\dot{\epsilon}$ . Эффект дилатансии резко возрастает по мере увеличения концентрации ВКВС [1–5]. Так, если разница показателей  $\eta_{\text{эф}}$  между кривыми с  $C_V$  0,58 и 0,70 при низких и средних значениях  $\dot{\epsilon}$  не превышает 5–6, то при  $\dot{\epsilon} = 243\text{ с}^{-1}$  она увеличивается до 70 раз.

Второй этап исследований проводили с применением для мокрого измельчения так называемой дисковой мельницы, которая была спроектирована, изготовлена и освоена в лаборатории ООО «ВКВС – Технологии» (рис. 5).

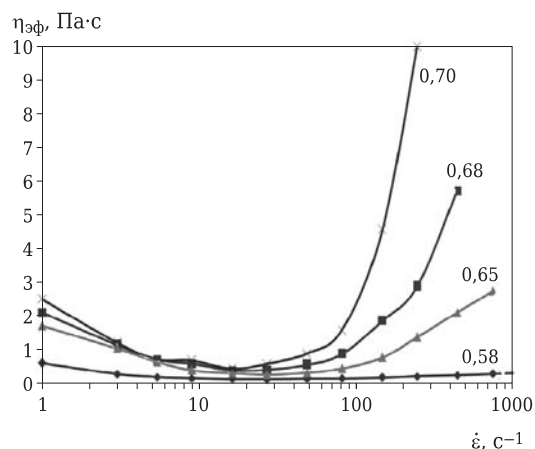


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  от скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  алюмосиликатных суспензий, содержащих 20 % перлита;  $C_V$  суспензий указана на кривых

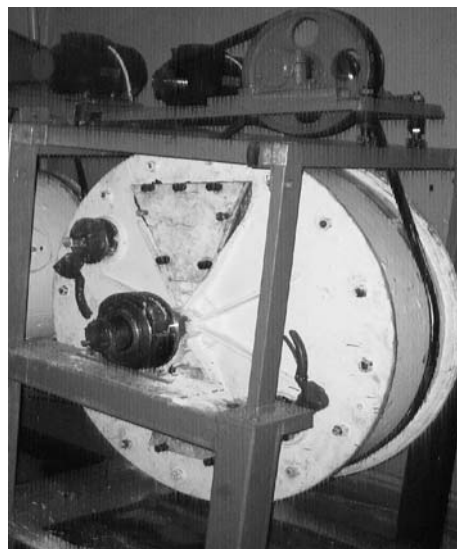
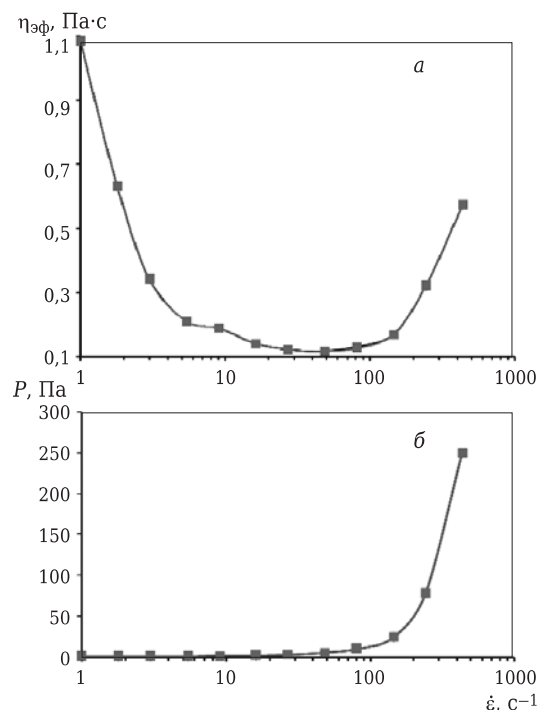
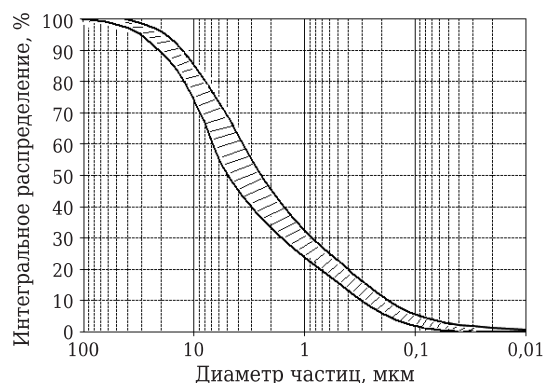


Рис. 5. Общий вид дисковой шаровой мельницы с верхним приводом

Целесообразность и перспективность подобных мельниц для получения ВКВС были отмечены еще в книге [1, с. 252]. В отличие от обычных барабанных шаровых мельниц, в которых рабочий диаметр и длина барабана, как правило, близки по размерам, в данном случае диаметр барабана (850 мм) почти в 3 раза больше его длины (300 мм). Кроме того, для уменьшения массы мельницы торцевые стенки ее барабана футерованы полиуретаном. При прочих равных условиях скорость измельчения в дисковой мельнице примерно в 2 раза выше, чем в обычной барабанной такого же объема (в данном случае 170 л). С целью еще большего ускорения процесса с одновременным улучшением реотехнологических свойств ВКВС на данном этапе исследований была реализована технология, которой предусмотрено введение на начальном этапе процесса



**Рис. 6.** Зависимость эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  (а) и напряжения сдвига  $P$  (б) от скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  ВКВС на основе перлита, полученной в дисковой мельнице ( $C_V = 0,66$ )



**Рис. 7.** Область значений интегрального распределения частиц в смешанных ВКВС на основе боя алумосиликатной керамики (80 %) и перлита (20 %)

так называемой затравочной суспензии. Подобный метод в промышленном варианте давно применяется в технологии керамобетонов на основе ВКВС боксита [3, 4]. Состоит он в том, что совместно с мелющей загрузкой в мельницу вводится 10–12 % (по твердому) предварительно полученной ВКВС кварцевого стекла или слива (отхода производства) после центробежного формования кварцевых огнеупоров [1, 2, 7]. Благодаря этому представилось возможным существенно ускорить процесс измельчения и осуществить его с одностадийной загрузкой материала (вместо практиковавшейся первоначально крайне нетехнологич-

ной многостадийной), что исключительно важно в крупномасштабном производстве. При этом улучшились свойства ВКВС вследствие того, что в составе твердой фазы повысилось содержание ультрадисперсных частиц, нарабатываемых преимущественно из материала затравки.

В настоящих исследованиях в качестве затравочной суспензии применяли ВКВС на основе перлита с содержанием 2 % частиц крупнее 63 мкм при  $C_V = 0,65 \div 0,67$ . Процесс измельчения продолжался 7 ч в щелочной области ( $\text{pH} = 9,3$ ). Реологическая кривая затравочной ВКВС перлита представлена на рис. 6. ВКВС характеризуется тиксотропно-дилатантным течением и имеет весьма низкое значение вязкости разрушенной тиксотропной структуры — при увеличении  $\dot{\epsilon}$  с 1 до 100 с<sup>-1</sup> вязкость системы уменьшается примерно в 10 раз. При этом дилатантный характер течения проявляется незначительно — при увеличении  $\dot{\epsilon}$  до 500 с<sup>-1</sup>  $\eta_{\text{эф}}$  увеличивается примерно в 6 раз. Весьма низкие значения как эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$ , так и условной (6,5 °Е) свидетельствуют о том, что на основе перлита можно получить ВКВС с  $C_V = 0,72 \div 0,75$ .

На очередном этапе исследований, состоящем в получении ВКВС смешанного состава, ВКВС перлита в состав загрузки вводили из расчета 20 % (по твердому). В совмещенном процессе получения ВКВС перлит подвергается дополнительному измельчению, поэтому его дисперсность в твердой фазе конечной ВКВС существенно выше дисперсности частиц, полученных из боя керамики. Вследствие этого вполне вероятно, что большая доля наночастиц в конечной ВКВС представлена высокоактивными частицами стеклообразного перлита. По аналогии с закономерностями стабилизации ВКВС боксита и корунда за счет наличия в них нанодисперсных частиц кварцевого стекла [4, 19] можно предположить, что и в данном случае происходит тот же процесс за счет наностабилизации. Об этом свидетельствуют данные по влиянию старения (хранения в покое) на их свойства. В отличие от ВКВС без введения перлита ВКВС со смешанным составом характеризуются высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью. Техничко-экономический эффект принятой схемы получения ВКВС смешанного состава заключался в том, что ее требуемые свойства были достигнуты после измельчения на протяжении 7 ч. В мельницах большего объема продолжительность процесса может быть значительно сокращена.

На рис. 7 показано распределение частиц твердой фазы в ВКВС, полученных на основе боя керамики с добавкой 20 % перлита. ВКВС характеризуется исключительно высокой степенью по-

лидисперсности и оптимальным распределением частиц твердой фазы. Наряду с фактором высокой степени стабилизации и разжижения полидисперсность ВКВС определяет возможность не только достижения высоких концентраций текучей системы, но и получения высокоплотного полуфабриката, изготовленного шликерным литьем или центробежным формованием. Последнее достигается благодаря тому, что в процессе структурообразования полуфабриката в основной массе относительно крупных частиц размерами 5–100 мкм (40–50 %) укладываются мелкие частицы размерами 1–5 мкм (около 25 %), между ними располагаются ультратонкие частицы размерами 0,1–1 мкм (около 20 %) и в зазорах между ультратонкими — наночастицы (<0,1 мкм), содержание которых может достигать 4–5 %.

Согласно данным рис. 7, показатель медианного диаметра частиц  $d_{50}$  находится в пределах 2,5–4,5 мкм, коэффициент полидисперсности ( $K_{80}/K_{20}$ ) имеет значение около 15, что свидетельствует об оптимальных режимах мокрого измельчения при получении ВКВС. На практике уровень дисперсности ВКВС в процессе мокрого измельчения целесообразно оценивать методом мокрого рассева на сетках 40, 50, 63 мкм (в зависимости от заданных показателей содержания относительно «крупных» фракций в ВКВС). Для ВКВС с максимальной степенью дисперсности (см. рис. 7, верхняя кривая заштрихованной области составов) значение максимального диаметра частиц  $D_{\max} = 40$  мкм,  $d_{50} = 2,5$  мкм. Аналогичные данные для ВКВС с наименьшей степенью дисперсности (нижняя кривая заштрихованной области) составляют:  $D_{\max} = 100$  мкм (4–5 % частиц 63 мкм),  $d_{50} = 5$  мкм.

Из рис. 7 следует, что суммарное содержание в ВКВС наиболее активных ультратонких (0,1–1,0 мкм) и наночастиц (менее 0,1 мкм) находится в пределах 23–32 %, в том числе 2–5 % наночастиц. Более детальная информация о дисперсности ультратонких и наночастиц в ВКВС следует из данных по их интегральному и дифференциальному распределению (рис. 8), полученных на лазерном сканирующем анализаторе LA-950 (Horiba).

Из рис. 8 следует, что ультратонкая фракция, выделенная из верхнего слоя разбавленной и осажденной ВКВС, характеризуется наличием частиц твердой фазы размерами 0,04–0,7 мкм при  $D_{50} = 0,17$  мкм. При этом содержание наночастиц (<0,1 мкм) составляет 12 %. Рассчитанное значение удельной поверхности частиц твердой фазы  $S_{уд}$  составляет  $38,6 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , или  $15,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Аналогичные значения  $S_{уд}$  для ВКВС, соответствующих заштрихованной области на рис. 7, находятся в

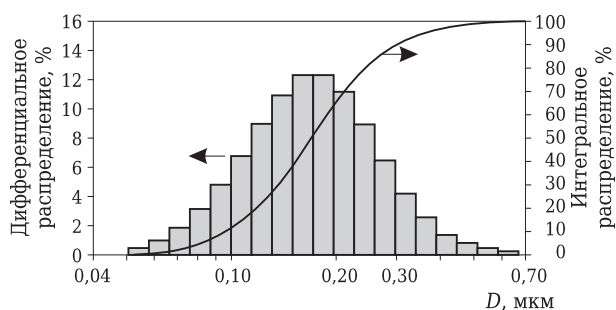


Рис. 8. Дифференциальное и интегральное распределение ультратонкой фракции частиц в ВКВС смешанного состава (20 % перлита)

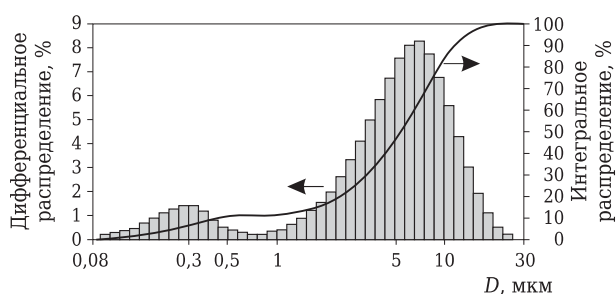


Рис. 9. Дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы в ВКВС смешанного состава, предназначенной для центробежного формования

пределах  $8\text{--}12 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , или  $3,2\text{--}4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отметим, что на долю ультратонкой фракции (см. рис. 8), массовое содержание которой в ВКВС составляет 20–27 % (см. рис. 7), приходится около 85–90 % от общей удельной поверхности их твердой фазы.

Выбор уровня требуемой дисперсности частиц твердой фазы ВКВС обусловлен в том числе и методом формования. Так, для центробежного метода литья целесообразнее использовать ВКВС повышенной дисперсности, что значительно упрощает задачу получения полуфабриката, характеризующегося большей степенью его однородности по толщине стенки. На рис. 9 показано интегральное и дифференциальное распределение частиц в ВКВС смешанного состава (20 % перлита), предназначенных для центробежного формования.

Заметной особенностью приведенного зернового состава является его бимодальный характер, определяемый наличием двух кардинально отличающихся интервалов дисперсности. Первый из них в области размера частиц 0,08–1,0 мкм характеризуется пиковым (максимальным) содержанием частиц 0,2–0,3 мкм, второй — в интервале 1–30 мкм в максимальном количестве содержит частицы диаметром 6–7 мкм. Наличие ярко выраженного участка ультратонких частиц обусловлено спецификой мокрого измельчения с предварительным введением «затравочной» суспензии перлита, которая практически измельча-

ется дважды. Следует отметить, что несмотря на то, что содержание ультратонкой фракции составляет около 10 %, ее удельный вклад в суммарную удельную поверхность твердой фазы ВКВС многократно превышает этот показатель для частиц второго интервала дисперсности. Отличительной особенностью охарактеризованного на рис 9 состава является его пониженная полидисперсность. Так, показатель  $K_n$  в данном случае уменьшен до 4 ( $K_n = K_{80}/K_{20} = 10/2,5$ ). Применительно к процессу получения спеченной керамики центробежного формования данный фактор способствует достижению относительно равномерной дисперсности полуфабриката по толщине стенки.

### ФОРМОВОЧНЫЕ СВОЙСТВА ВКВС. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СУШКИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Реотехнологическими свойствами ВКВС в значительной мере определяются такие технологические показатели полуфабриката на их основе, как усадка при сушке, пористость, механическая прочность. В связи с этим ВКВС с тиксотропно-дилатантным характером течения имеют с технологической точки зрения преимущество перед ВКВС с тиксотропным или сильно выраженным дилатантным реологическим поведением. Обусловлено это следующим. Благодаря незначительному пределу текучести и несколько повышенному значению  $\eta_{эф}$  тиксотропно-дилатантные ВКВС более седиментационно устойчивы, чем дилатантные, характеризующиеся минимальной вязкостью в области низких значений скорости или напряжения сдвига. С другой стороны, такие ВКВС в значительном интервале скорости или напряжения сдвига имеют минимальные значения  $\eta_{эф}$ , что позволяет в процессах формования методами шликерного или центробежного литья получать полуфабрикат с максимальной плотностью. Применение ВКВС с повышенными тиксотропией и пределом текучести не дает такой возможности. Известно, что пористые формы воздействуют при литье на суспензии с незначительным напряжением сдвига [1–3], которое соответствует минимальной  $\eta_{эф}$  ВКВС. Исходя из принципа реотехнологического соответствия [1–4], можно предположить, что при формовании полуфабриката методом центробежного литья оптимальные результаты даже при использовании ВКВС с максимальной концентрацией (см. рис. 4, кривая 4) могут быть достигнуты при умеренной окружной скорости вращения формы [6], которая соответствует незначительной величине прессующего давления на формовочную систему (0,01–0,03 МПа). При этих условиях формования дилатантные свойства даже предельно концентрированных ВКВС не проявляются ввиду того, что течение

осуществляется в режиме, соответствующем минимальным значениям  $\eta_{эф}$  (низкие или средние значения  $\dot{\epsilon}$ ).

Кардинальное отличие рассмотренных ВКВС смешанного состава от ВКВС на основе только боя керамики состоит не только в характере реологического поведения или уровне достижимой объемной концентрации, но и в плотности (пористости) получаемого из них полуфабриката. Если пористость шликерной отливки из ВКВС смешанного состава 20–22 %, то из ВКВС без введения перлита — 27 %. Такая же существенная разница в показателях пористости полуфабриката была отмечена и в образцах, полученных центробежным формованием. При этом для разрушения тиксотропной структуры при формовании потребовались значительно более высокие (в 1,5–2,0 раза) скорости вращения формы.

С технологической точки зрения для процессов формования методом шликерного литья в пористых формах или центробежного желательнее использовать ВКВС максимальной концентрации и одновременно достаточно текучие, что может достигаться дополнительным разжижением их перед применением. Если при центробежном формовании эффективность использования предельно концентрированных ВКВС состоит в достижении структуры, относительно равнодисперсной по толщине стенки полуфабриката, то в случае шликерного литья — в ускорении процесса набора массы. Известно [1, 2], что продолжительность формования отливок в значительной степени определяется содержанием в литейной системе кинетически свободной воды  $C_{wk}$ , которая удаляется при формовании в пористую форму [20].

Немаловажное влияние на кинетику процесса оказывает поровая структура форм. В частности, еще в 70-х годах прошлого века при разработке пористых форм для шликерного литья керамических изделий [21] были детально изучены материалы, состоящие из смесей на основе гипсового теста и ВКВС кварцевого песка с исходным значением  $C_v = 0,70$  [1, с. 166; 3, с. 83; 6, с. 405]. В зависимости от содержания компонентов пористость форм варьировалась в широких пределах — от 50 % гипсовых до 32 %, состоящих из 97,5 %  $\text{SiO}_2$  и 2,5 % гипса. С повышением содержания ВКВС кварцевого песка в составе форм несмотря на понижение пористости продолжительность набора массы существенно уменьшалась. В частности, для форм с содержанием 50 и 87,5 %  $\text{SiO}_2$  процесс формования по сравнению с его проведением в гипсовых формах ускорялся в 1,5 и 2,8 раза соответственно [1, 3, 6].

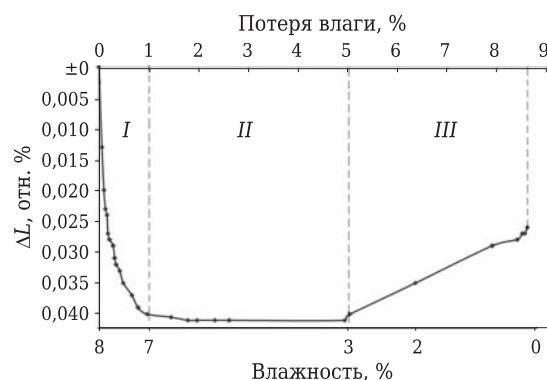
Среди других факторов, влияющих на кинетику процесса шликерного литья, следует отметить

концентрацию исходных ВКВС и степень их дисперсности [1–4, 20]. Дисперсность в значительной степени определяет усадку полуфабриката при сушке. Из аналогичных исследований шликерного литья ВКВС из других материалов известно [1–4, 6], что при повышении дисперсности снижается скорость литья и увеличивается усадка отливки при сушке. Проведенными ранее исследованиями было установлено, что независимо от метода формования полуфабрикаты на основе ВКВС кислого или кислотно-амфотерного состава характеризуются исключительно низкой (менее 0,1 %) усадкой при сушке [1–4]. Для экспериментального определения изменения линейных размеров отливок в настоящей работе применяли высокоточные датчики перемещения и установку со схемой, показанной в книге [2, с. 112].

На рис. 10 представлены данные о зависимости относительного линейного изменения при сушке  $L_{отн}$  отливки, полученной на основе ВКВС смешанного состава (с 20 % перлита). Отливки размерами 12×12×80 мм непосредственно после их набора в гипсовой форме (около 25 мин) извлекали и подвергали исследованиям. Одну из них помещали в установку для фиксации кинетики линейных изменений во времени, а на нескольких параллельных отливках, находящихся рядом при той же температуре (21 °С), фиксировали потери массы (удаление влаги при комнатных условиях).

Основная усадка отливки (около 0,04 %) происходит при уменьшении (потере) влаги на 1 % (см. рис. 8, участок I на кривой). Экспериментально этой точке соответствовал временной период сушки при комнатной температуре в 45 мин. Дальнейшее уменьшение влажности отливки вплоть до 3 % не сопровождалось ее линейными изменениями (см. рис. 10, участок II). Дальнейшее обезвоживание сопровождалось ростом линейных размеров отливки на 0,025 % (см. рис. 10, участок III). Таким образом, на конечной стадии сушки (воздушно-сухое состояние) зафиксированная воздушная усадка уменьшилась до 0,015 % (0,04–0,025 %). После воздушной сушки пористость образца 20,3 %,  $\sigma_{изг} = 3,6$  МПа. Зафиксированная на конечной стадии воздушной сушки длина образца не меняется даже при его нагреве до 200 °С.

Из сопоставления характера кривой линейного изменения размеров отливки в процессе сушки (см. рис. 10) с аналогичными кривыми отливок на основе ВКВС кремнеземного или алюмосиликатного составов [1–4] следует их общность: во всех случаях на начальном этапе сушки (потеря влаги в интервале 0,5–1,0 %) отмечается обычная усадка, которая затем прекращается (плато), а на заключительном этапе всегда отмечается аномаль-



**Рис. 10.** Относительные линейные изменения  $\Delta L_{отн}$  отливки на основе ВКВС смешанного состава (20 % перлита) на различных этапах сушки: I — участок усадки; II — участок без изменения размера; III — участок роста

ный для традиционной керамики рост размеров. Механизм аномального поведения отливок из ВКВС в процессе сушки детально рассмотрен в книгах [1, с. 188; 2, с. 217; 3, с. 115] и состоит в следующем. Практически для всех составов рассматриваемых отливок усадка заканчивается при удалении из них всего лишь 10–12 % влаги от исходного значения (для случая, показанного на рис. 10, 1 % против 8,8 % исходной влажности). Согласно ориентировочным данным толщина поверхностной пленки на частицах, определяющая усадку, составляет 2–3 нм [1, с. 188]. На первом этапе сушки (см. рис. 10, участок I) условно фиксируется первичная структура материала, объем которого остается постоянным вплоть до начала его роста (см. рис. 10, участок II). Наличие аномального участка III (см. рис. 10) в процессе сушки обусловлено [2, с. 218] тем, что остающаяся в порах отливки жидкость представляет собой насыщенный раствор кремнекислот и (или) алюмокремнекислот, синтезированных в процессе получения и стабилизации ВКВС.

На стадии конечной сушки (см. рис. 10, участок III) эти кислоты полимеризуются с образованием золя согласно механизму поликонденсации. Вследствие возникновения непосредственных кристаллизационных связей на контактах между частицами за счет своеобразного «распорного» эффекта происходит некоторый рост объема высушиваемого материала. Таким образом, структурообразование (твердение) ВКВС и композиций на их основе осуществляется по контактно-полимеризационному механизму вследствие взаимодействия частиц заподимеризованного нанодисперсного золя с активированными частицами микрозаполнителя при конечном концентрировании системы. При этом существенно увеличивается механическая прочность полуфабриката и достигается его полная водостойкость, что и является одним из определяющих факторов для ВКВС

[1–5]. Именно водостойкость полуфабриката необходима для получения безобжиговых высокопрочных материалов, упрочняемых по различным технологическим вариантам, основанным на механизме химического активирования контактных связей (УХАКС) материалов [1–6].

Рассмотренные аспекты, касающиеся механизма и закономерностей процесса сушки полуфабриката на основе ВКВС, кардинально отличаются от сушки традиционных алюмосиликатных керамических материалов аналогичного химического состава, формуемых методом литья или пластическим способом из глиносодержащих формовочных систем [8–11]. В пластичных массах влажностью 22–23 % объем механически связанной воды составляет около 45 % [8]. Стадия сушки, сопровождаемая воздушной усадкой (5–6 % линейных или 15–16 % по объему), характеризуется обезвоживанием массы до влажности 14 %. Примерно такими же показателями характеризуются шликерные отливки из масс аналогичного состава. Дальнейшее удаление влаги в полуфабрикате происходит без усадки. Между тем необходимо учитывать, что пластичные компоненты в массе (глина, каолин) содержат 12–14 % кристаллизационно-связанной воды, удаляемой только при повышенных температурах в процессе обжига. Кроме того, непластичный компонент — диопсид, как составная часть исходного состава, характеризуется значительными потерями массы в процессе обжига (см. рис. 1). Вследствие этого пористость материала в определенном интервале температур, предшествующем спеканию, повышается и поэтому линейная усадка при обжиге достигает 20 %. Из изложенного следует, что воздушная усадка при сушке отливок из ВКВС примерно в 30 раз ниже, чем у традиционных масс аналогичного состава пластического формования. Образцы отливок рассмотренных составов характеризуются пониженной температурой спекания и достаточно высокой прочностью, что будет показано во второй части настоящей статьи.

Таким образом, с использованием материалов на основе боя фарфоровых электроизоляторов и перлита получены ВКВС с высокой объемной концентрацией (до 70 %) и оптимальными реотехнологическими свойствами. На основе этих ВКВС методами шликерного литья и центробежного формования получены полуфабрикаты с исходной пористостью 20–22 % и исключительно низкой усадкой при сушке, которая в десятки раз ниже, чем у традиционных материалов аналогичного состава.

## Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург : Стройиздат СПб, 2003. — 544 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург, Политехника, 2012. — 682 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения // Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
8. **Ахъян, А. М.** Производство фарфоровых изоляторов для аппаратов высокого напряжения / А. М. Ахъян. — М., Л. : Энергоиздат, 1961. — 279 с.
9. **Масленникова, Г. Н.** Технология электрокерамики / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков, К. С. Пирогов. — М. : Энергия, 1974. — 224 с.
10. **Августинник, А. И.** Керамика / А. И. Августинник. — Л. : Стройиздат, 1975. — 570 с.
11. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.] ; под ред. П. П. Будникова и Д. П. Полубоиринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.
12. ОАО Камышловский завод «Урализолатор» / [www.uiz.ru](http://www.uiz.ru).
13. Электроизоляторы от производителя ООО ВЗЭФ, г. Пермь / <http://www.vzej.ru/>.
14. **Верещагин, В. И.** Керамические материалы на основе диопсида / В. И. Верещагин, В. К. Меньшикова, А. Е. Бурученко [и др.] // Стекло и керамика. — 2010. — № 11. — С. 13–16.
15. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 120–130; Ч. 2. — Там же. — № 4. — С. 39–50.
16. **Pivinskii, Yu. E.** HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. P. 1 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.
17. **Будников, П. П.** Вулканические водосодержащие стекла / П. П. Будников, А. Е. Рохваргер. — М. : Знание, 1969. — 32 с.
18. **Онищук, В. И.** Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий / В. И. Онищук, Н. Ф. Жерновая // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2010. — № 3. — С. 104–108.

18. **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; там же. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

**Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBs and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 16–23; 2012. — Vol. 53. — P. 12–18.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский, Пав. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 22–30; Ч. 2. — Там же. — № 2. — С. 39–46; Ч. 3. — Там же. — № 3. — С. 27–34.

**Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBs and ceramic concretes. P. 1 / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31; P. 2. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38; P. 3. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 88–94.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.

21. **А. с. 806632 СССР.** Композиция для приготовления форм / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин, В. А. Бевз, Н. Н. Теплюк; заявл. 21.04.78; опубл. 20.02.81, Бюл. № 7. ■

Получено 16.11.12

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Д. В. Горбачёв, С. А. Стрельцов, 2013 г.

**Йон Чен<sup>1</sup>, Джинкун Ю<sup>1</sup>, Минглиан Ган<sup>2</sup>, Шивен Сун<sup>2</sup>, Чанпин Чен<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Школа материалов и металлургии, 312# Северо-Восточный университет, г. Шеньян (Shenyang), Кунтай

<sup>2</sup> Компания «Puyang Refractories Group Co.», Ltd. Puyang, г. Хенан (Henan), Кунтай

УДК 666.762.34:621.746.329.047

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНОФОРСТЕРИТОВОГО СУХОГО ВИБРАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША\*

Изучено влияние добавки форстеритовой руды и слегка обожженного форстерита в качестве заполнителя на физические свойства и шлакоустойчивость магнезиальнофорстеритового огнеупора сухого виброформования на смоляном связующем. Явной разницы между физическими свойствами и шлакоустойчивостью огнеупоров с добавкой и без добавки не обнаружено. При применении на металлургическом заводе было выяснено, что шлакоустойчивость огнеупора с добавкой немного меньше ввиду его спекания, что главным образом объясняется образованием монтчеллита, шпинели и стеклофазы при растворении в шлаке и химической реакции между шлаком и матрицей огнеупора в промежуточном ковше.

**Ключевые слова:** слегка обожженный форстерит, форстеритовая руда, заполнитель, сухой виброформованный материал, промежуточный ковш, рабочая футеровка, показатели свойств.

### ВВЕДЕНИЕ

**О**ксид магния имеет хорошие тепловые свойства и высокую стойкость к эрозионному воздействию. Его давно используют в производстве

магнезиальных огнеупоров для рабочей футеровки промежуточных ковшей и других видов огнеупорной продукции [1, 2]. Китай богат запасами магнезита, но его невозможно использовать повторно, и, кроме того, его цена возрастает. Поэтому поиски сырья, альтернативного магнезиту, — очень важное направление исследований. Перспективна работа с форстеритом. Запасы форстерита в Китае очень большие. В некоторых случаях

\* **Chen, Yong** Study and application on magnesia-forsterite dry vibration material for tundish / Yong Chen, Jinkun Yu, Mingliang Gan, Shifeng Song, Changping Ghei // UNITECR 2011. — 31-E-2.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

| Материал                                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO   | R <sub>2</sub> O | Потери |
|-----------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------------------|--------|
| Заполнитель из спеченного оксида магния | 2,80             | 0,72                           | 2,74                           | 0,03             | 2,04 | 90,96 | 0,02             | 0,46   |
| Слегка обожженный форстерит             | 40,80            | 3,18                           | 8,22                           | 0,12             | 1,36 | 42,09 | 1,44             | 1,47   |
| Форстеритовая руда                      | 35,64            | 2,20                           | 7,21                           | 0,15             | 1,29 | 42,86 | 0,85             | 8,50   |
| Порошок из плавленого оксида магния     | 1,44             | 0,22                           | 0,73                           | 0,01             | 0,98 | 96,46 | 0,01             | 0,02   |
| Микрокремнезем                          | 94,35            | 0                              | 0,20                           | 0,02             | 1,00 | 0,67  | 1,33             | 1,28   |