

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹, П. В. Дякин², Д. В. Горбачёв³, К. Э. Н. С. А. Стрельцов³

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

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

³ ООО «ВКВС-Технологии», г. Липецк, Россия

УДК 666.762.1:66.063.62

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВКВС. Часть II*

Изучены процесс спекания и некоторые свойства образцов тонкой алюмосиликатной керамики, полученной на основе ВКВС из боя электрофарфора и перлита. После обжига при 1000–1150 °С керамика характеризуется открытой пористостью 1–8 %, пределом прочности при изгибе и сжатии 45–65 и 350–500 МПа соответственно. По сравнению с традиционными тонкокерамическими материалами, такими как фарфор, полуфарфор, твердый фаянс, майолика, в новой технологии сопоставимые свойства достигаются при значительно (в 3–5 раз) меньшей общей усадке и пониженной (на 150–200 °С) температуре обжига. Обозначены возможные направления реализации ВКВС-технологий в области производства не только традиционной тонкой керамики, но и тонкозернистой строительной и архитектурно-художественной керамики.

Ключевые слова: ВКВС, отливки, спекание, пористость, усадка, прочность, тепловое расширение, тонкая керамика, архитектурно-художественная керамика.

СПЕКАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основные исследования проведены с использованием образцов, изготовленных из двух раздельно полученных суспензий — на основе боя керамики и перлита. Отливки для исследований были получены как из исходных суспензий (ВКВС), так и из бинарных смесей с содержанием перлита (по твердому) от 10 до 75 мас. %. Изучены характеристики исходных суспензий или отливок на их основе и материалов после обжига существенно различаются. Отдельные опыты проведены на отливках, полученных на основе смешанных ВКВС совместного помола с введением затравочной суспензии перлита.

Термообработку и обжиг образцов-отливок после их предварительной сушки при 110–150 °С проводили в электрической лабораторной печи по скоростному режиму с изотермической выдержкой 1 ч при 400, 600, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 и 1150 °С со скоростью нагрева 300 °С/ч. Общая продолжительность регулируемого процесса обжига даже для максимальных температур не превышала 5 ч. После 1-ч выдержки при максимальной (заданной) температуре образцы самопроизвольно охлаждались в печи. За-

тем определяли: потерю массы, открытую пористость $P_{отк}$, кажущуюся плотность $\rho_{каж}$, пределы прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и сжатии $\sigma_{сж}$ термообработанных (400–800 °С) и обожженных (900–1150 °С) образцов.

Закономерно, что основные свойства образцов всех изученных составов определяются прежде всего показателями их усадки при термообработке (обжиге). Величина усадки зависит от состава и температуры обжига образцов. Кроме этих характеристик изучали также показатель теплового расширения и структуру полученных материалов.

На рис. 1 представлены сопоставительные данные об изменении линейной усадки Δl при неизотермическом нагреве отливок на основе перлита и смешанного состава. Для отливки на основе перлита заметная усадка отмечается при температуре выше 200 °С, при 600–700 °С она достигает 0,8–0,9 %. Было установлено, что нагрев отливок перлита в интервале 200–800 °С сопровождается значительной (3,5–4,0 %) потерей их массы в результате удаления химически связанной воды. При нагреве выше 800 °С начинается усадка, обусловленная спеканием материала. Особенно интенсивно она проявляется в интервале 900–1000 °С. Полное спекание отливки, соответствующее линейной усадке около 7,0 %, происходит при 1100 °С.

* Часть I статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 2 за 2013 г., с. 30–41.

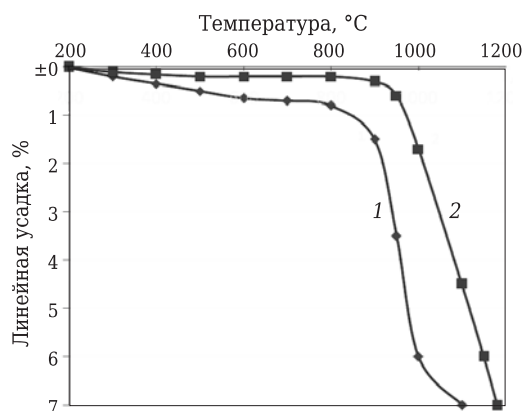


Рис. 1. Линейная усадка при неизотермическом нагреве (5 °С/мин) отливок на основе перлита (1) и смешанного состава с 20 % перлита (2) в зависимости от температуры

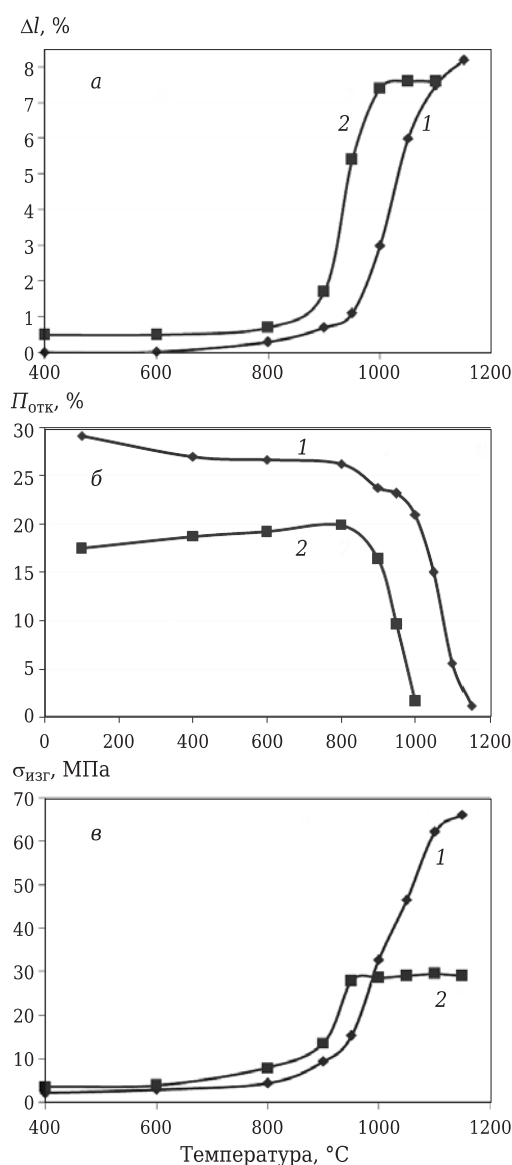


Рис. 2. Влияние температуры обжига (выдержка 1 ч) на Δl (а), $P_{отк}$ (б) и $\sigma_{изг}$ (в) отливок на основе ВКВС из боя керамики (1) и перлита (2)

Рассмотренный характер изменения усадки отливки на основе перлита в определенной степени определяет показатели свойств отливки смешанного состава, содержащей 20 % перлита. В частности, для нее тоже характерна усадка в интервале 200–800 °С, которая составляет 25–30 % от аналогичных значений усадки для отливки перлита. Усадка, определяемая спеканием материала, проявляется при температурах, превышающих 900 °С. Интенсивное спекание и основная усадка происходят в интервале 1000–1150 °С. Максимальная усадка при этом достигает 7 %. Влияние температуры обжига на показатели Δl , $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$ образцов на основе базовых ВКВС — из боя керамики и перлита показано на рис. 2.

По аналогии с данными рис. 1 для образцов перлита уже при 600 °С отмечается усадка около 0,6 %. Выше 900 °С происходит ее резкий рост. Закономерно, что пропорционально увеличению усадки снижается $P_{отк}$ и увеличивается $\sigma_{изг}$ образцов (см. рис. 2). Для образцов на основе ВКВС из боя керамики аналогичный рост усадки смещается на 80–100 °С по сравнению с образцами для перлита. При этом максимальные значения усадки для кривых 1 и 2 рис. 2 сопоставимы (7,5 и 8,0 %). Некоторый рост пористости образцов перлита в области температур до 900 °С обусловлен его дегидратацией (удалением химически связанной воды). Если для образцов на основе ВКВС из боя керамики отмечается значительный рост прочности и при максимальных температурах обжига, то для образцов на основе ВКВС перлита рост $\sigma_{изг}$ достигает максимальных значений (~30 МПа) при 1000 °С. Значительная разница в показателях прочности образцов в области повышенных температур обусловлена различием структуры сравниваемых материалов — стекло-видной для перлита и в определенной мере кристаллической (с содержанием стеклофазы) — для керамики.

Данные о влиянии состава исходных отливок на их Δl , $P_{отк}$, $\rho_{каж}$ и $\sigma_{изг}$ после обжига при различных температурах представлены на рис. 3. Введение 10 % перлита способствует уже заметному повышению усадки и понижению открытой пористости отливок после спекания при температурах, превышающих 900 °С. В то же время при температурах обжига 1000–1150 °С показатели прочности материалов с содержанием перлита до 50 % понижаются. Для образцов, содержащих 75 % перлита и 25 % боя керамики, характерны значения $\sigma_{изг}$, которые достигают 50 МПа, что более чем в 1,5 раза выше аналогичных значений $\sigma_{изг}$ у образцов перлита. Судя по данным рис. 3, наиболее существенное падение пористости образцов керамики после обжига при 1000–1100 °С

наблюдается при содержании перлита 20–30 % (см. рис. 3, б, кривые 5, 6 и 7). Так, для образцов, соответствующих кривой 5 (обжиг при 1050 °С), более чем двойное уменьшение $P_{отк}$ (с 15 до 6,5 %) отмечается для состава с 20 % перлита. Еще более значительный эффект для образцов аналогичного состава был достигнут при совместном мокром измельчении компонентов с предварительным введением затравочной суспензии перлита. Данный аспект будет рассмотрен в заключительной части настоящей статьи.

Для материалов, формируемых методом шликерного литья, одним из факторов, влияющих на пористость полуфабриката, а соответственно, и на свойства керамики после обжига, является концентрация (или влажность) исходной суспензии. Применительно к данному процессу формирования кварцевой керамики было установлено, что для относительно крупнодисперсных суспензий понижение их плотности посредством разбавления водой от 1,9 до 1,7 г/см³ сопровождалось уменьшением плотности отливки от 1,98 до 1,85 г/см³ [20, с. 130]. В то же время для суспензий кварцевого стекла со средней или высокой дисперсностью уменьшение концентрации исходной суспензии в довольно широких пределах на плотность отливки заметного влияния не оказывало. Данное различие обусловлено эффектом седиментации крупнодисперсных суспензий [20, с. 129].

С целью исследования влияния рассматриваемого фактора методом смешивания были получены предельно концентрированные ВКВС бинарного состава, содержащие 20 % перлита, с $C_V = 0,70$. Отливки получали как из ВКВС этой концентрации, так и после ее разбавления до C_V 0,65, 0,60 и 0,55. Было установлено, что независимо от C_V значения кажущейся плотности и открытой пористости отливок находились в достаточно узких пределах: 1,90–1,94 г/см³ и 20,5–22,5 % соответственно.

После обжига отливок при 1000 и 1100 °С определяли их $\rho_{каж}$, $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$. Было установлено, что для спеченных образцов значения этих характеристик также не зависят от C_V исходных ВКВС (рис. 4). С повышением температуры обжига образцов разброс соответствующих значений показателей уменьшается. Так, для $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$ образцов после обжига при 1100 °С (см. рис. 4, б) их разница не превышает 0,5 % и 3 МПа соответственно.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что понижение исходной концентрации ВКВС в изученных пределах не оказывает отрицательного влияния на структуру полуфабриката и керамики после спекания. Обусловлено это высокой седиментационной устойчивостью исходных

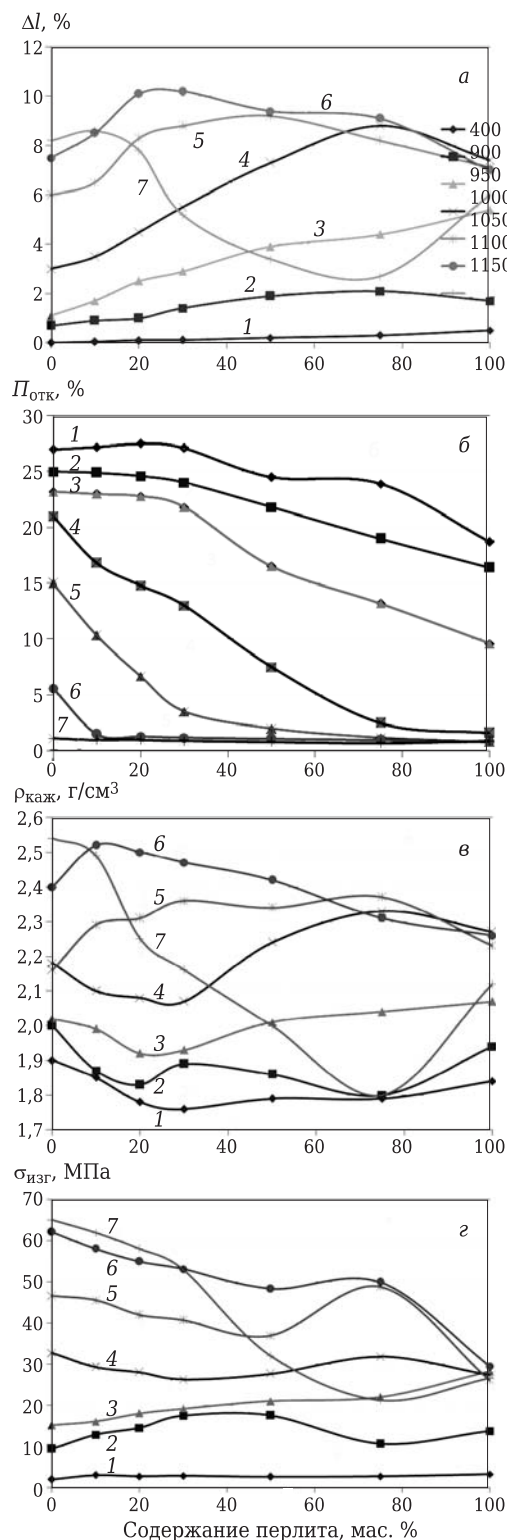


Рис. 3. Влияние содержания перлита в ВКВС на показатели Δl (а), $P_{отк}$ (б), $\rho_{каж}$ (в) и $\sigma_{изг}$ (г) отливок после термообработки и обжига при температуре, °С: 1 – 400; 2 – 900; 3 – 950; 4 – 1000; 5 – 1050; 6 – 1100; 7 – 1150 °С (выдержка 1 ч)

ВКВС, которая характерна для ВКВС с тиксотропно-дилатантным характером течения. Следует отметить, что в том случае, когда пониженные

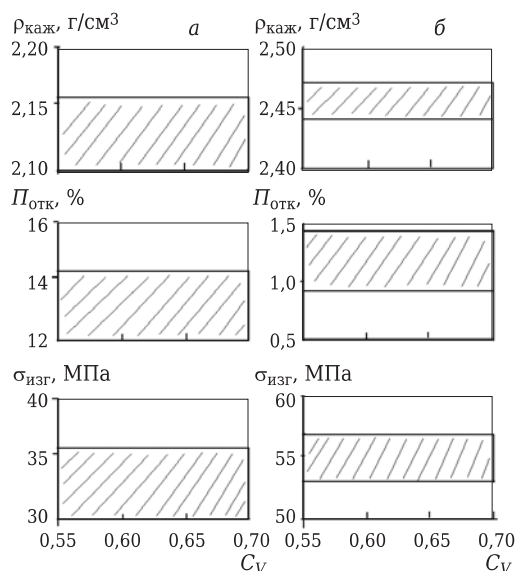


Рис. 4. Область значений $\rho_{\text{каж}}$, $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ образцов керамики с 20 % перлита после обжига (выдержка 1 ч) при 1000 (а) и 1100 °С (б)

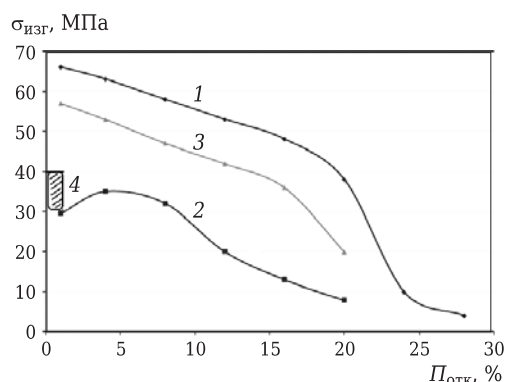


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ от $P_{\text{отк}}$ образцов на основе ВКВС из боя керамики (1) и перлита (2), смешанной ВКВС с 20 % перлита (3) и исходной электроизоляционной керамики (4)

значения C_V ВКВС задаются непосредственно в процессе их получения (мокрого помола и стабилизации), отливки и керамика по показателям свойств значительно уступают материалам, полученным из более концентрированных суспензий [3, с. 41].

На рис. 5 показана зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ от $P_{\text{отк}}$ образцов, изготовленных на основе исходных ВКВС из боя керамики (1) и перлита (2) и смешанной ВКВС с содержанием 20 % перлита (3), полученной совместным измельчением. Там же представлены $\sigma_{\text{изг}}$ для образцов электрокерамики производства ООО «КДС-Липецк», т. е. материала, на основе боя которого получена ВКВС, соответствующая кривой 1 рис. 5. С этой целью из глазурованных и неглазурованных изделий вырезали об-

разцы размерами 8×8×50 мм, на которых определяли $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$.

Максимальными показателями прочности при сопоставимой пористости характеризуются материалы, полученные из боя керамики (см. рис. 5, кривая 1). При этом в интервале значений $P_{\text{отк}}$ 1–15 % наблюдается практически прямолинейная зависимость прочности от пористости. Материалы на основе ВКВС перлита во всем интервале значений $P_{\text{отк}}$ по значениям $\sigma_{\text{изг}}$ значительно уступают образцам на основе ВКВС из боя керамики. Столь существенная разница обусловлена стеклообразной структурой перлита. При этом максимальные значения $\sigma_{\text{изг}}$ отмечаются при открытой пористости 5 %. Весьма высокий уровень прочности характерен для материалов на основе ВКВС смешанного состава (см. рис. 5, кривая 3). В интервале пористости 1–10 % различие в показателях $\sigma_{\text{изг}}$ по сравнению с кривой 1 при сопоставимых значениях $P_{\text{отк}}$ не превышает 15 %. Весьма примечательно, что значения $\sigma_{\text{изг}}$ для базового материала — традиционной электроизоляционной керамики, полученной пластическим формованием (см. рис. 5, область 4), значительно уступают аналогичным показателям материалов, соответствующих кривым 1 и 3. Следует отметить, что объем испытуемых образцов базового материала был в 3,0–3,5 раза меньше, чем образцов, соответствующих кривым 1–3. Между тем влияние масштабного фактора на показатели прочности весьма значительно [2]. Кроме того, поверхность части образцов из базового материала была глазурованной, а остальных образцов (кривые 1–3) — неглазурованной. Между тем известно, что предел прочности при изгибе для глазурованных образцов существенно (на 30–40 %) выше, чем образцов без глазури [10, 11]. Например, показатели $\sigma_{\text{изг}}$ неглазурованного твердого фарфора пластического формования 40–78 МПа, глазурованного 52–119 МПа [10, с. 234]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что прочностные свойства материалов, полученных на основе ВКВС, значительно выше аналогичных показателей такой же керамики, изготовленной по традиционной технологии. Вполне возможно, что $\sigma_{\text{изг}}$ образцов на основе ВКВС в случае уменьшенных размеров и глазурованной поверхности могут достигнуть 100–120 МПа.

Одной из важных характеристик тонкокерамических материалов является их термическое расширение, оцениваемое обычно температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) для заданной температуры α или относительным линейным удлинением Δl в процессе нагрева. На рис. 6 представлены данные об относительном тепловом расширении обожженных об-

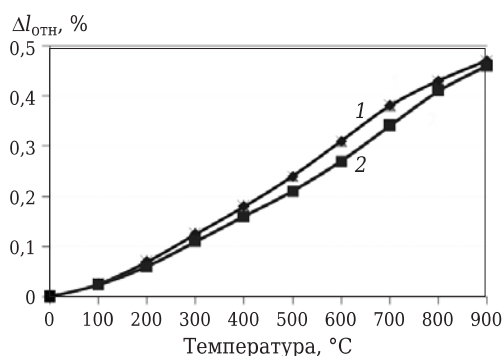


Рис. 6. Относительное тепловое расширение $\Delta l_{отн}$ образцов на основе ВКВС из боя керамики (1) и перлита (2)

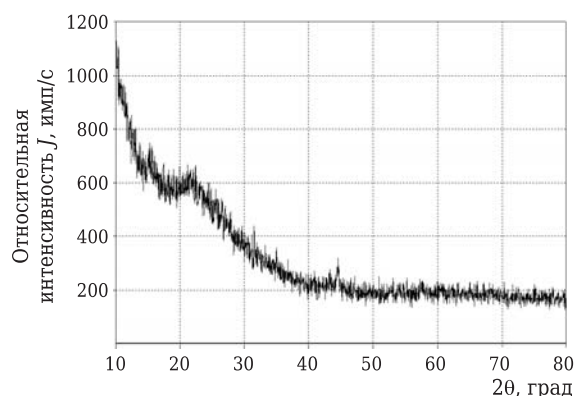


Рис. 7. Рентгенограмма образца на основе ВКВС перлита после обжига при 1000 °C

разцов, полученных на основе ВКВС из боя керамики и перлита. Рассматриваемые материалы характеризуются близкими значениями теплового расширения. Значения α при 500 и 700 °C составляют $5,34 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $5,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образца из керамики и $5,28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $5,64 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образца перлита. Согласно литературным данным, значения α при 700 °C для фарфоровых и фаянсовых изделий различных составов находятся в пределах $(4,0-6,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(7,0-8,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно [10, 11]. Следовательно, α полученных материалов сопоставимо или даже ниже, чем у традиционного фарфора и фаянса. Кроме того, значения ТКЛР керамики на основе ВКВС только на 17–22 % превышают этот показатель для весьма термостойкой керамики чисто муллитового состава, которая при 500, 700 и 1000 °C характеризуется значением α , равным $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [25, с. 199].

В результате предварительных рентгеноструктурных исследований установлено, что образцы на основе ВКВС перлита даже после обжига при 1000 °C имеют аморфную (стеклообразную) структуру (рис. 7). Образцы из керамики на основе смешанных ВКВС после обжига при 1100 °C содержат фазы, %: протоэнстатит MgSiO_3 7, метанатролит $\text{Na}_{1,82}(\text{Al}_2\text{SiO}_{10})$ 6, анортотлаз $(\text{Na}, \text{K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ 7, β -кварц 10, остальное (~70 %) — стеклофаза. В материале вопреки предположениям отсутствует муллит. Хотя, судя по данным

[10, 11], это характерно для керамики группы мягкого фарфора.

Структура спеченных образцов керамики была изучена на японском растровом электронном микроскопе (РЭМ). На электронных снимках (рис. 8) с различным увеличением видны полидисперсный состав исходных частиц в спеченном материале (а) и наличие в нем значительного количества ультратонких частиц (б) и наночастиц размерами 50–80 нм (в).

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТРАДИЦИОННЫМИ

В заключительной части настоящей статьи представляется целесообразным проанализировать свойства полученных материалов в зависимости от их состава и технологических особенностей получения, провести сопоставительную оценку свойств и технологических характеристик с ближайшими аналогами. В качестве аналогов приняты традиционные тонкокерамические материалы (см. таблицу). Выбор аналогов обусловлен их химико-минеральным составом (все они из группы полукислых) и методом формования (из пластичных масс или методом литья).

В качестве сравниваемых технологических характеристик и параметров приняты температура обжига, потери массы в процессе обжига $m_{\text{п}}$ и общая линейная усадка, а в качестве критериев, ха-

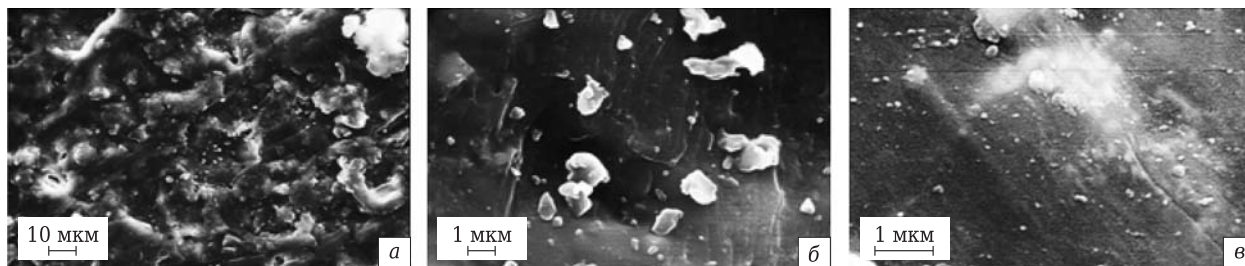


Рис. 8. Электронные снимки структуры керамики на основе смешанной ВКВС после обжига при 1100 °C с различным увеличением: а — $\times 1000$; б — $\times 10000$; в — $\times 20000$

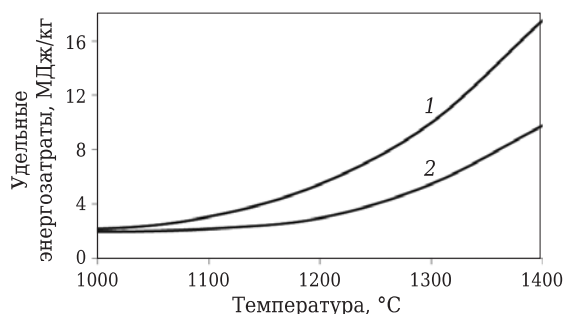


Рис. 9. Зависимость максимальных (1) и минимальных (2) энергозатрат от температуры обжига керамических изделий

рактизирующих свойства материалов, — водопоглощение, кажущаяся плотность, пределы прочности при сжатии и изгибе. Для всех аналогов перечисленные параметры и свойства приведены в соответствии с показателями, указанными в весьма авторитетных изданиях [10, 11, 22–25].

Из полученных в настоящей работе новых материалов в таблице представлена керамика, полученная без добавки перлита (состав 1), а также керамика смешанного состава с 20 % перлита (составы 2 и 3). Исходные ВКВС для состава 2 были получены методом смешивания предварительно полученных индивидуальных суспензий, для состава 3 — совместным мокрым помолом с предварительным введением в состав мелющей загрузки 20 мас. % «затравочной» суспензии перлита.

Из сопоставления характеристик обожженных при 1000 °C материалов составов 2 и 3 очевидно значительное влияние технологии исходных ВКВС на свойства полученной из них керамики. Материалы из ВКВС совместного помола (состав 3) характеризуются значительно меньши-

ми (практически в 2 раза) показателями пористости и водопоглощения. Их усадка при обжиге на 0,8 % ниже, пределы прочности при сжатии и изгибе на 45 и 60 % выше соответственно. Такая существенная разница обусловлена двумя основными факторами — повышенным содержанием наночастиц в ВКВС, полученных совместным мокрым помолом, и пониженной пористостью отливки на их основе (20 %). При повышении температуры обжига образцов смешанного состава до 1150 °C их свойства оказываются достаточно близкими к показателям образцов состава 1.

В отличие от аналогов (см. таблицу, составы 4–8) характерной особенностью материалов, полученных на основе ВКВС (1–3), является существенно меньшая температура обжига, требуемая для достижения сравнимой пористости или водопоглощения. Так, температура обжига фарфора (состав 8) на 170–300 °C выше, чем у керамики на основе ВКВС (состав 1). Уровень показателей водопоглощения, характерный для полуфарфора (4–5 %), для керамики состава 3 достигается при 1000 °C, что на 200–300 °C ниже по сравнению с требуемой для аналогов. Исключительная значимость этого фактора с технико-экономической точки зрения проиллюстрирована рис. 9, на котором показана область энергозатрат в зависимости от конечной температуры обжига различных керамических материалов [4, с. 205]. При повышении температуры обжига с 1000 до 1400 °C энергозатраты увеличиваются в 8–10 раз.

Максимальная разница между полученными в настоящей работе керамическими материалами и традиционными отмечается при сопоставлении показателей потерь массы при обжиге. Высокие значения $m_{\text{п}}$ аналогов (7,0–7,8 %) обусловлены

Сопоставляемые характеристики свойств алюмосиликатной керамики

Со- став	Материал	Температура обжига, °С	Водопо- глоще- ние, %	Потери массы при обжи- ге, %	Общая линейная усадка, %	Кажущая- ся плот- ность, г/см ³	Открытая порис- тость, %	Предел прочности, МПа	
								при сжатии	при изгибе
На основе ВКВС:									
1	из боя электрокерамики, смешанной с 20 % перлита:	1150*	0,5–0,8	1,4	8,2	2,52	1,0–1,5	500	65
2	раздельного помола	1000*	7,2	1,6	4,5	2,10	15	240	28
3	совместного помола	1000*	3,3	1,6	3,7	2,28	7,8	350	45
Аналоги:									
4	шамотированный фаянс	1250–1280	10–16	4–5	7–10	1,8–1,9	12–25	15–30	4–8
5	майолика	1020–1060	8–15	6,2–6,8	10–12	1,85–1,95	10–20	60–90	10–20
6	твердый фаянс	1220–1280	10–12	7,0–7,8	12–15	1,92–1,96	9–15	70–100	15–30
7	полуфарфор	1200–1300	4–5	6,3–7,5	18–22	2,0–2,2	6–8	120–300	30–45
8	фарфор	1320–1450	0,2–0,5	7,0–7,5	23–27	2,4–2,5	0,5–1,0	350–600	55–80
* Продолжительность выдержки 1 ч.									

* Продолжительность выдержки 1 ч.

тем, что пластичные компоненты формовочных систем для получения тонкокерамических материалов алюмосиликатного состава (глины и каолины) по своей природе являются гидроалюмосиликатами. Вследствие этого они характеризуются высоким содержанием удаляемой при обжиге химически связанной воды — преимущественно в пределах 8–13 % [10, 11, 22]. Содержание глинистых (пластичных) компонентов в составе формовочных систем различного назначения колеблется от 40 до 67 % [10, 11, 22–25].

Значительная разница отмечается в показателях общей линейной усадки. При сравнении материалов с минимальным водопоглощением (составы 1 и 8) видно, что усадка фарфора примерно в 3 раза превышает этот показатель для керамики. Значительно большая разница (в 5–6 раз) отмечается для составов 3 и 7 при сопоставимых степенях спекания материалов (водопоглощения). Существенное различие в уровнях усадки суммируется из ее разниц на стадии как сушки, так и обжига. Если для керамики на основе ВКВС усадка при сушке значительно меньше 0,1 % (часть I статьи), то для фарфоровых масс она достигает 7,2 % [10, с. 445], что обусловлено большой величиной усадки пластичных компонентов в составе масс (10–13 %). С другой стороны, усадка фарфора при обжиге достигает 17,0–20,5 % [10, с. 445], что в 2,0–2,5 раза выше, чем в случае керамики на основе ВКВС (см. таблицу, состав 1). Вследствие этого в производстве традиционных фаянсовых, полуфарфоровых и фарфоровых изделий объем свежесформованного (до сушки) полуфабриката в 1,5–2,0 раза превышает объем конечного изделия. Поэтому показатель общей линейной или объемной усадки является не только важнейшей технологической характеристикой, но и основным фактором, определяющим точность размеров конечного изделия. Кроме того, он кардинально влияет на продолжительность процессов сушки и обжига.

Принципиальное различие уровней суммарной технологической усадки сравниваемых групп материалов логично проиллюстрировать сопоставлением не только показателей влажности свежесформованного полуфабриката, но и содержанием в нем химически связанной воды. Для традиционного фарфорового полуфабриката общее содержание свободной (удаляемой при сушке) и связанной воды достигает 27 %, а для такового на основе ВКВС — 10–11 %, т. е. в 2,5 раза меньше. По этим показателям, определяющим исходную пористость материала, можно прогнозировать и их полную линейную или объемную усадку. Таким образом, эффект в данном случае обусловлен тем, что благодаря высокой объемной концентрации

ВКВС на их основе возможно получение отливок пористостью в 2,5–3,0 раза меньшей, чем у пористости традиционного керамического полуфабриката.

Значительное различие между сравниваемыми материалами состоит и в показателях водостойкости высушенного полуфабриката. Если для такового на основе ВКВС характерна абсолютная водостойкость (отсутствие разрушения даже после многосуточного пребывания в воде), то сырец, полученный по традиционным технологиям (составы 4–8), диспергируется даже после кратковременного насыщения в воде. Этот эффект объясняется увеличением объема пластичных компонентов в составе сырца вследствие их набухания. Известно, например, что увеличение объема каолинов и глин при их набухании в водной среде составляет 12–22 и 40–44 % соответственно [26, с. 143]. Известно также, что фактор размокания (неводостойкости) керамического сырца определяет необходимость проведения первичного (утильного) обжига тонкостенных фарфоровых или фаянсовых изделий с целью придания им прочности и неразмокаемости для последующего покрытия глазурными составами и конечного обжига [10, 11, 25]. Применительно к полуфабрикатам, полученным на основе ВКВС, необходимость такой весьма энергозатратной технологической операции исключается ввиду того, что не только массивные и толстостенные изделия, но и тонкостенные при нанесении глазурной суспензии будут сохранять целостность и весьма высокую механическую прочность.

Все приведенные сопоставительные данные относились к тонкокерамическим материалам, формуемым на основе пластичных или жидкотекучих (литейных) формовочных систем. Между тем в области производства тонкой или тонкозернистой строительной керамики успешно применяют различные процессы статического и изостатического (или гидростатического) прессования [9, 23]. При этом изделия из пластифицированных порошков формуют как методом полусухого прессования под давлением 50–80 МПа из пресс-порошков влажностью 6–12 %, так и штампованием. Для последнего способа влажность массы 13–17 %, давление 6–20 МПа [9, 64]. Современный способ подготовки пресс-порошков основан на частичном (до 9 %) обезвоживании в распылительных сушилках керамических суспензий соответствующего состава исходной влажностью 35–55 % [9, 22, 23]. Применительно к аналогичной технологии эффект использования ВКВС может состоять не только в пониженных энергозатратах на обезвоживание суспензий, но и в повышенной плотности получаемых на их основе

прессовок. Это, в свою очередь, способствует уменьшению усадки при сушке и обжиге изделий соответствующего состава.

В определенных случаях, связанных с получением крупногабаритных и толстостенных тонко-керамических изделий, получаемых на основе ВКВС, интерес могут представить относительно новые методы формования — криогенное [6, с. 490] и коагуляционное литье [4, с. 210]. В отличие от шликерного или центробежного литья особенность этих процессов состоит в том, что относительная плотность формируемого полуфабриката практически соответствует объемной концентрации исходной ВКВС.

Не исключена возможность получения тонко-керамических материалов алюмосиликатного или высокоглиноземистого состава по безобжиговой технологии, предусматривающей упрочнение посредством химического активирования контактных связей — УХАКС-керамика [1–3, 5–7, 15, 18]. Подобная керамика практически безусадочна. При ее сушке и упрочнении линейная усадка или рост составляет 0,05–0,10 %. Несмотря на это прочность керамики достаточно высокая.

О ВОЗМОЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ВКВС-ТЕХНОЛОГИЙ

Исходя из вышеизложенного, можно сделать обоснованное предположение о том, что применительно к производству многих традиционных видов тонкой керамики технологическое направление, основанное на получении и применении ВКВС алюмосиликатных составов, может оказаться весьма перспективным. При этом в качестве исходного материала для получения ВКВС рассматриваются бой традиционных керамических изделий и спек соответствующего состава. В качестве спека целесообразно изучить возможность применения шамота (28–35 % Al_2O_3). В связи с многократным снижением в России производства огнеупоров на его основе за последнее десятилетие образовался значительный парк неиспользуемых производственных мощностей по выпуску шамота, исчисляемых сотнями тысяч тонн в год. Такой исходный материал, являясь относительно дешевым (3–4 тыс руб. за 1 т), с технико-экономической точки зрения может оказаться вполне применимым в производстве многих видов тонкой керамики, изготавливаемой по ВКВС-технологиям.

Кроме того, вполне вероятно, что температура обжига как индивидуального алюмосиликатного шамота, так и в сочетании его с другими компонентами, входящими в состав тонкокерамических масс, например с доломитом или диопсидом, может быть значительно понижена по сравнению с обычным интервалом 1300–1400 °С. Примени-

тельно к получению ВКВС результаты приоритетных исследований дегидратационной термообработки высокопластичной часовоярской глины при 800–900 °С опубликованы в 1990 г. [3, с. 314]. В рассматриваемом аспекте представляют также интерес исследования получения предварительного спека (шамота) из масс фарфоро-фаянсового состава для последующего получения на их основе ВКВС [27, 28]. Массы на основе каолина (50 %), полевого шпата (25 %) и кварцевого песка (25 %) брикетировали, сушили и подвергали термической активации при 950 °С (30 мин). В процессе термообработки происходили разложение каолинита и гидрослюдистых минералов, а также полиморфные превращения кварца, приводившие к разрыхлению структуры, что способствовало ускорению процесса мокрого помола. На основе спеков рассмотренного состава получены ВКВС с $C_V = 0,58$ [27].

Аналогичные исследования по термообработке спека, предназначенного для получения тонкой керамики по ВКВС-технологии, проведены в работе [29]. Смесь из 50 % каолинит-гидрослюдистой глины и 50 % кварцевого песка подвергали обжигу при 950–1000 °С и резкому охлаждению. На основе спека (шамота) получены ВКВС плотностью 2,05 г/см³ с $C_V = 67$ и содержанием коллоидных частиц 3,9 %. По сравнению с аналогичным заводским шликером полученная ВКВС имела существенно меньшую влажность — 17,5 % против 31 %. После обжига при 1100 и 1180 °С материалы на основе ВКВС характеризовались значительно меньшей усадкой и повышенной механической прочностью по сравнению с аналогичными материалами, полученными по традиционной технологии.

Касаясь аспекта промышленной реализации рассматриваемой технологии, следует проанализировать и дать технико-экономическую оценку нескольким вариантам ее осуществления. Наименее затратный и реально реализуемый из них состоит в том, что на действующем предприятии значительная или вся доля производственного боя изделий перерабатывается по ВКВС-технологии. При этом можно использовать бой как неглазурованных, так и глазурованных изделий благодаря тому, что состав глазури, как правило, близок к составу фарфора или фаянса [30]. О наличии на керамических заводах значительного количества боя косвенно свидетельствует информация одного из отечественных производителей крупногабаритных фарфоровых изоляторов о том, что выход годных изделий при изготовлении подобной продукции не превышает 40 %.

По второму варианту технологии обжигу при оптимизированной температуре подвергают смесь

алюмосиликатных пластичных компонентов (каолин, глина) совместно с непластичными (доломит, тальк, диопсид и др.) с целью их предварительной дегидратации, декарбонизации. Другие сырьевые компоненты (кварцевый песок, пегматит, перлит) подвергают мокрому помолу без предварительной термообработки. При этом в качестве «затравочной» добавки для получения ВКВС можно применять предварительно полученные суспензии не только на основе перлита (как в настоящем исследовании), но и на основе кварцевых или полевошпатовых песков. Последние в технологии материалов на основе ВКВС рассматриваемых составов могут оказаться весьма эффективными, так как скорость их мокрого измельчения примерно в 2 раза выше, чем у ВКВС кварцевых песков [10, 11, 25]. Отмеченный эффект, по-видимому, обусловлен тем, что показатель твердости по шкале Мооса у полевого шпата значительно ниже, чем у кварца — 4 против 7 [22, с. 39].

Выбор оптимальной номенклатуры изделий, производимых на основе ВКВС, определяется технологическими и технико-экономическими аспектами. Следует учитывать, что в качестве возможных методов формования изделий можно рассматривать не только шликерное или центробежное литье, но и литье под давлением в пористые формы, а также метод статического или изостатического прессования. Наиболее перспективными при этом могут быть изделия, имеющие форму тел вращения. Для них наиболее эффективен центробежный метод формования. В качестве примера на рис. 10 показаны электрокерамические изделия четырех размеров (высотой до 300 мм), полученных в настоящей работе на основе ВКВС алюмосиликатных и кордиеритовых составов.

Представляется, что рассматриваемые технологии могут оказаться эффективными применительно не только к тонкокерамическим материалам, приведенным в таблице, но и к тонкозернистой строительной керамике — плиткам для пола, фасадной и облицовочной глазурованной плитке, санитарных изделий [24]. Известно, например, что использование ВКВС на основе кварцитопесчаника в составе масс вместо кварцевого песка, части глинистого сырья и плавней оказалось эффективным при получении керамической плитки для пола, обжигаемой по скоростному режиму [27].

С учетом рассмотренных кардинальных технологических преимуществ ВКВС-технологий они могут оказаться высокоэффективными при создании архитектурно-художественной керамики и в области декоративно-монументального искусства. Перспективным может оказаться изготовление объемных и массивных керамических изде-

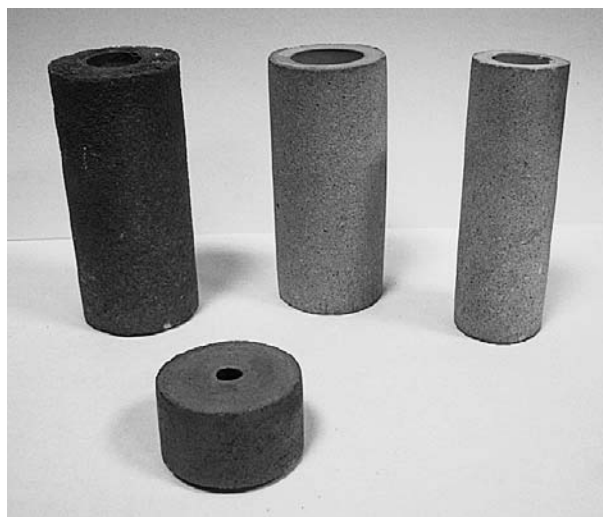


Рис. 10. Электрокерамические изделия, сформованные методом центробежного литья

лий — декоративных и напольных ваз, сосудов, чаш, скульптуры, интерьерной и ландшафтной керамики. Одно из исключительных преимуществ новой технологии состоит в том, что при изготовлении подобных изделий вместо традиционных способов шликерного литья или пластического формования в рассматриваемых случаях возможно применение несопоставимого по производительности и экономическим преимуществам центробежного метода.

Относительно направлений реализации рассматриваемых технологий отметим еще один весьма важный аспект. Разработанные нами составы ВКВС смешанного состава характеризуются высокой устойчивостью реотехнологических свойств в процессе даже длительного хранения в покое (речь идет о месяцах, а возможно, и о годах). Это позволяет организовать централизованное производство ВКВС и их поставку на предприятия, специализирующиеся на выпуске различной тонкокерамической продукции. При этом на заводах — потребителях ВКВС непосредственно перед операцией формования требуется их относительно непродолжительное гравитационное перемешивание и регулирование pH. Аналогичным образом могут быть организованы производство и поставка ВКВС для нанесения глазури.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность изготовления высокоплотной алюмосиликатной керамики по технологии, основанной на получении и применении ВКВС соответствующих составов. Предлагаемая технология кардинально отличается от традиционных, основанных на применении природных пластичных компонентов. По разработанной

технологии можно производить высококачественные материалы со значительно меньшими усадками при сушке и обжиге и существенно меньшими энергозатратами при спекании. Благодаря этому реализация новой технологии предполагает достижение значительного технико-экономического эффекта при производстве многих типов тонкой керамики, а также тонкозернистой строительной и архитектурно-художественной керамики. Это позволит значительно расширить сферы применения ВКВС-технологий в области силикатного материаловедения.

Библиографический список

22. **Мороз, И. И.** Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. Т. 1 / И. И. Мороз, Т. С. Комская, М. Г. Сивчикова. — М.: Легкая индустрия, 1976. — 296 с.
23. **Булавин, И. А.** Технология фарфорового и фаянсового производства / И. А. Булавин, А. И. Августиник, А. И. Жуков [и др.]. — М.: Легкая индустрия, 1975. — 448 с.
24. Химическая технология керамики; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
25. **Гузман, И. Я.** Химическая технология тонкой керамики / И. Я. Гузман. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985. — 194 с.
26. **Земятченский П. А.** Глины СССР. Общая часть / П. А. Земятченский // М.—Л.: АН СССР, 1935. — 360 с.
27. **Морева, И. Ю.** Искусственные керамические вяжущие на основе активированных материалов в технологии тонкой керамики: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Белгород, 2008. — 17 с.
28. **Евтушенко, Е. И.** Искусственные керамические вяжущие суспензии на основе кремнеземсодержащих материалов / Е. И. Евтушенко, И. Ю. Морева, В. А. Дороганов [и др.] // Строительные материалы. — 2007. — № 8. — С. 16, 17.
29. **Евтушенко, Е. И.** Фарфоро-фаянсовые изделия на основе двухкомпонентных связующих / Е. И. Евтушенко, И. Ю. Морева, В. И. Бедина [и др.] / Сб. докладов II семинара-совещания «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и технологии». — Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2009. — С. 246–249.
30. **Барзаковский, В. П.** Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора / В. П. Барзаковский, С. К. Дуброво. — М.—Л.: АН СССР, 1953. — 276 с. ■

Получено 11.12.12

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Unitecr 2013

**13-й Всемирный конгресс
и объединенная международная конференция
по огнеупорам**

г. Виктория, Канада • 10–13 октября 2013 г.



Тематика:

- Расширенные испытания огнеупоров
- Передовые методы исследований и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для черной промышленности
- Сырьевые материалы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Огнеупоры для нефтехимии
- Переработка лома огнеупоров
- Экономия энергии за счет дизайна футеровки
- Системы бескислородных огнеупоров
- Огнеупоры для химических процессов
- Развитие основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, защита окружающей среды, рециклинг огнеупоров

<http://www.expoclub.ru>