

# МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ И ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

---

*dva\_vadjik1975@mail.ru*

Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,  
Дороганов Е.А., канд. техн. наук, проф.,  
Перетокина Н.А., канд. техн. наук, доц.,  
Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,  
Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук,  
Гавшина О.В., аспирант

*Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова*

**Аннотация.** В работе проведены исследования различных типов дисперсных модифицирующих добавок для огнеупорных бетонов корундового состава, а также изучены искусственные керамические вяжущие на основе систем  $Al_2O_3-ZrO_2$  и  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ , а также радиационно-защитные композиты на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3$ . Установлены закономерности изменения основных физико-механических и эксплуатационных характеристик в зависимости от химического и фазового составов. Показана возможность использования данных материалов для получения высокоплотных керамических композитов огнеупорного и радиационно-защитного назначения.

**Ключевые слова:** глинозем, цирконий, искусственные керамические вяжущие, высококонцентрированные керамические вяжущие, огнеупоры, плотность, радиационно-защитные материалы.

Высокоплотные огнеупорные композиты на основе гидравлического вяжущего широко используются для изготовления материалов и изделий, применяемых во многих отраслях промышленности. Одним из существенных недостатков таких бетонов является их разупрочнение в высокотемпературной области, что существенным образом снижает качество изделий в процессе эксплуатации. Для уменьшения данного эффекта стремятся понизить общую концентрацию оксида кальция в системе путем снижения

содержания высокоглиноземистого цемента в бетонной массе. Этот подход реализуется в сверхнизкоцементных и ультронизкоцементных бетонах, в которых содержание СаО находится в пределах 0,2-2,5 %. При этом в определенных случаях практически полностью устраняется эффект разупрочнения при высоких температурах, но низкое содержание цемента отрицательно сказывается на прочностных характеристиках изделий в области низких температур (до 600°С). Для повышения прочностных характеристик изделий на основе огнеупорных бетонов с низким содержанием СаО после сушки используют разные модифицирующие добавки различного состава импортного производства, которые способствуют улучшению реологических свойств бетонной массы и снижению формовочной влажности, что приводит к улучшению свойств материалов на ее основе [1, 2].

Одной из перспективных добавок в огнеупорные бетоны, по свойствам аналогичной импортным, может стать дисперсные системы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава. В связи с выше изложенным в данной работе были изучены исходные свойства импортных добавок в виде табулярного (Т60/Т64), реактивного (СТС) и диспергирующего (М-ADS 3) глиноземов, а также искусственной керамической вяжущей (ИКВ) дисперсной системы глиноземистого состава, полученной в лабораторных условиях методом мокрого помола с постадийной догрузкой материала на основе термоактивированного при 1200 °С технического глинозема [3, 4]. С помощью рентгенофлуоресцентного метода был проведен сопоставительный анализ химического состава дисперсных добавок, который представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав дисперсных добавок

| Название добавки | Содержание оксидов, %          |                  |                                |                   |      |
|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|
|                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO  |
| Т60/Т64          | 99,41                          | 0,03             | 0,02                           | 0,46              | 0,02 |
| СТС              | 99,38                          | 0,03             | 0,01                           | 0,54              | 0,02 |
| М-ADS 3          | 98,34                          | 0,12             | 0,05                           | 1,38              | 0,03 |
| ИКВ              | 97,91                          | 0,90             | 0,04                           | 0,32              | 0,09 |

Из представленных данных следует, что все дисперсные добавки характеризуются высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также диспергирующий глинозем отличается повышенным содержанием оксида натрия. В отличие от импортных дисперсных добавок ИКВ характеризуется более



тонкодисперсными из них являются ИКВ и табулярный глинозем, а более грубодисперсным составом характеризуются диспергирующий и реактивный глинозем.

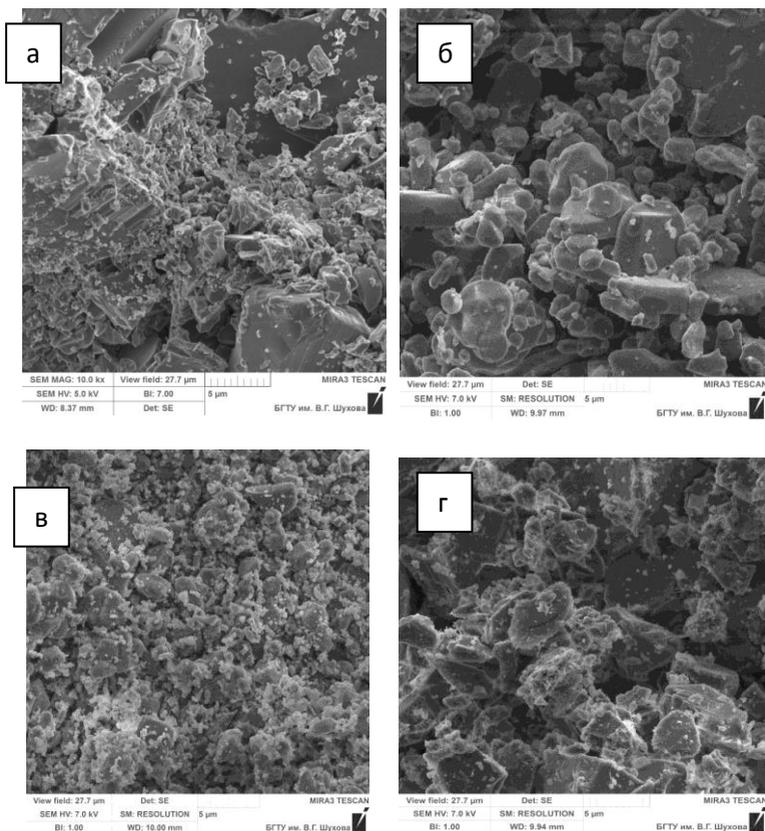


Рисунок 2 – Микрофотографии дисперсных систем: а - ИКВ, б - реактивный глинозем (СТС), в - табулярный глинозем (Т60/Т64) и г - диспергирующий глинозем (М-ADS 3).

С помощью метода лазерной гранулометрии были проанализированы зерновые составы импортных глиноземистых дисперсных добавок в сравнении с искусственной дисперсной системой (ИКВ), результаты которых представлены на рис. 3.

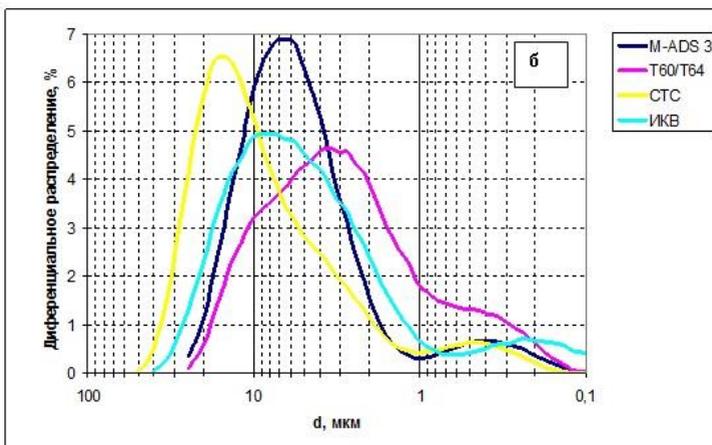
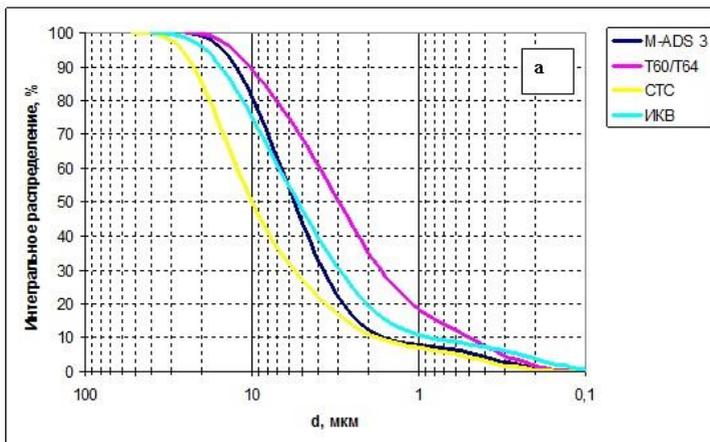


Рисунок 3 – Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение частиц дисперсных систем

Анализ представленных данных показал, что реактивный глинозем характеризуется максимальным средним медианным диаметром ( $d_m$ ) 10 мкм, при этом коэффициент полидисперсности ( $K_n$ ) составляет 4,8 и максимальное содержание частиц около 16 мкм. Табулярный глинозем представляет собой полидисперсную систему с максимальным

значением  $K_p = 5,8$ , медианным диаметром 3 мкм и максимальной концентрацией частиц 2,8 – 4 мкм. При анализе зернового распределения диспергирующего глинозема установлено, что при среднем медианном диаметре 5,5 мкм характеризуется минимальным значением коэффициента полидисперсности 3,5 и максимальным содержанием частиц 6-7 мкм. При анализе искусственного керамического вяжущего с импортными дисперсными системами выявлено, что ИКВ отличается высокой степенью полидисперсности  $K_p = 5,7$ , сопоставимым со значениями табулярного глинозема. Средний медианный диаметр ИКВ также аналогичен Т60/Т64 и составляет 5,5 мкм, при этом в системе максимальной концентрацией характеризуются частицы с диаметром 7-10 мкм. Следует отметить, что отличительной особенностью зернового распределения ИКВ является наличие 0,5 % частиц диаметром менее 0,1 мкм (100 нм), что существенным образом повышает удельную поверхность системы.

Таким образом, при анализе дисперсных систем установлено, что широко распространенные модифицирующие керамические дисперсии импортного производства для огнеупорных систем на основе гидратационных вяжущих в основном содержат 98-99 %  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и 0,3-1,4 %  $Na_2O$ . По фазовому составу они характеризуются наличием в основном тонкодисперсной фазы корунда с незначительной примесью алюминатов натрия, а также гидроксида алюминия. Выявлено, что импортные модифицирующие добавки представляют собой тонкодисперсные полифракционные системы от 0,1 до 13 мкм с максимальным содержанием частиц диаметром 2-10 мкм. Показано, что искусственные керамические дисперсные системы глиноземистого состава характеризуются сходным химическим, фазовым и зерновым составами с импортными модифицирующими добавками и отличаются наличием частиц менее 100 нм (до 0,5 %).

Сочетание двух оксидных систем  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  дает возможность получения матричных систем с совокупными свойствами данных материалов (высокая плотность и огнеупорность, стойкость к агрессивным средам и испарению в вакууме, и т.д.), которые позволят создать новые огнеупорные композиты с набором уникальных свойств. Материалы на основе системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  получают с помощью плавления этих двух оксидов при высоких температурах. В связи с выше изложенным в данной работе исследовались как смешанные системы на основе отдельно полученных искусственных вяжущих циркониевого и глиноземистого состава, так и керамические дисперсные системы синтезированные на основе корундоциркониевого

состава с добавкой оксида кремния. В качестве исходных материалов для получения ИКВ использовались стабилизированный оксид циркония в кубической модификации, глинозем в стабильной  $\alpha$ -модификации и бадделитокорунд на основе бакора-33 (содержание  $ZrO_2$  – 33 %). Синтез ИКВ проводился путем мокрого помола в шаровой мельнице периодического действия с постайдийной догрузкой материала по технологии ВКВС. Свойства полученных дисперсных систем представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства ИКВ

| Исходный материал                        | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Влажность, % | Время истечения, сек | Содержание частиц более 63 мкм, % |
|--|------------------------------|--------------|----------------------|-----------------------------------|
| ZrO <sub>2</sub>                         | 3,72                         | 18,5         | 21                   | 0,7                               |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,89                         | 26,0         | 50                   | -                                 |
| Бакор-33                                 | 2,90                         | 15,5         | 136                  | 5,2                               |

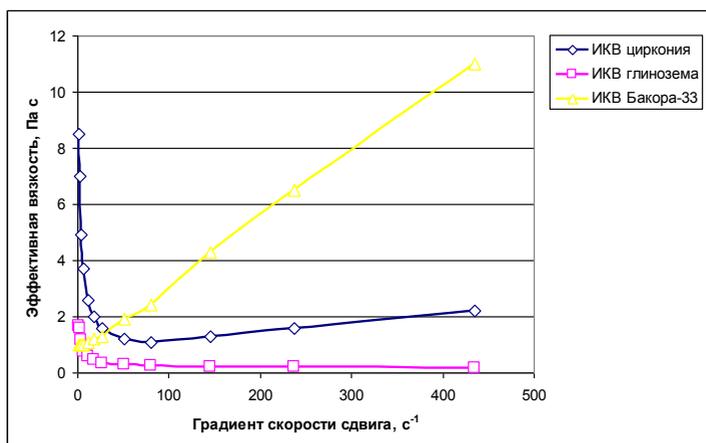


Рисунок 3 – Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ различного состава

Реологическое поведение синтезированных дисперсных систем отличается друг от друга в зависимости от исходных материалов, что подтверждается данными, представленными на рис. 4. Как видно из данного рисунка исследуемые дисперсные системы характеризуются тремя типами реологического поведения, которые присущи для неньютоновских жидкостей. Так, ИКВ циркония отличается

тиксотропно-дилатантным характером реологического поведения. Для ИКВ глинозема характерна тиксотропия, а ИКВ бакора-33 характеризуется ярко выраженной дилатансией [5-8].

Были исследованы смешанные системы, состоящие из ИКВ глинозема и циркония, содержание которых изменялось с шагом 10 %. На основе данных составов изготавливались образцы, а затем обжигались при 1300 °С с последующим определением основных физико-механических характеристик, которые представлены на рис. 5.

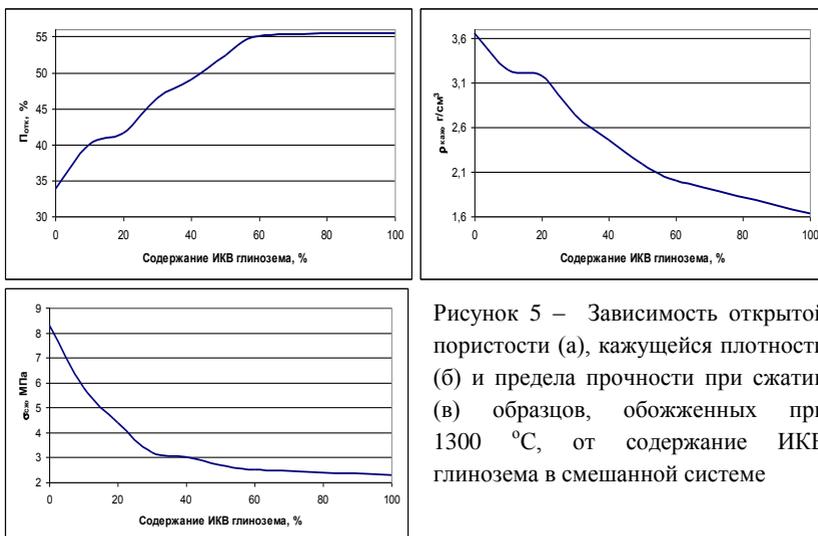


Рисунок 5 – Зависимость открытой пористости (а), кажущейся плотности (б) и предела прочности при сжатии (в) образцов, обожженных при 1300 °С, от содержание ИКВ глинозема в смешанной системе

Из анализа представленных зависимостей следует, что повышение концентрации ИКВ глинозема в смешанной систем и соответствующие снижение содержание ИКВ циркония приводит к существенному повышению открытой пористости образцов практически в 1,5 раза (рис. 4). При этом кажущаяся плотность снижается более чем в 2 раза (рис. 5), а предел прочности при сжатии уменьшается в 4 раза (рис. 6). Это свидетельствует о том, что смешанная система характеризуется постоянством фазового состава и не происходит образование новых фаз. Ухудшение физико-механических характеристик с повышением содержания ИКВ глинозема указывает на отсутствие аморфной фазы, что свидетельствует об отсутствии процесса спекания при данной температуре. Для активизации спекания в системе необходимо наличие дополнительной более легкоплавкой фазы чем основные составляющие

смешанной системы, например  $\text{SiO}_2$  как у электроплавленных бадделеитокорундовых материалов. Для подтверждения данного факта были проведены сопоставительные исследования смешанной системы, содержащей аналогичную концентрацию оксида циркония как у ИКВ на основе Бакора-33 (33 %  $\text{ZrO}_2$ ). Помимо оксидов алюминия и циркония в бакоре присутствует около 10-12 % аморфной фазы  $\text{SiO}_2$ . В табл. 3 представлены сравнительные характеристики образцов смешанной системы на основе ИКВ глинозема и циркония, а также образцов на основе ИКВ бакора, обожженных при 1300 °С.

Таблица 3 – Свойства образцов

| Показатель                             | ИКВ смешанного состава | ИКВ Бакора-33 |
|--|------------------------|---------------|
| Содержание:                            |                        |               |
| $\text{ZrO}_2$                         | 33                     | 33            |
| $\text{SiO}_2$                         | -                      | 11            |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                | 67                     | 56            |
| Открытая пористость, %                 | 47                     | 21            |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | 2,62                   | 2,93          |
| Предел прочности при сжатии, МПа       | 3                      | 17            |
| Огневая усадка при 1300 °С, %          | 1,5                    | 3,2           |

Из данных таблицы следует, что при одинаковом содержании оксида циркония, но при наличии в ИКВ бакора оксида кремния и соответствующим снижении оксида алюминия приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик образцов при данной температуре. Так, открытая пористость снижается в 2 раза, а предел прочности при сжатии увеличивается более чем в 5 раз. Огневая усадка у образцов на основе ИКВ бакора увеличивается более чем в 3 раза, что свидетельствует о процессе спекания. Исходя из выше изложенного следует, что для композитов корундо-циркониевого состава предпочтительно использовать в качестве вяжущего ИКВ на основе Бакора-33. Для подтверждения данного факта были исследованы композиционные огнеупорные материалы пластического формования, состоящие из 70 % корундо-циркониевого полидисперсного наполнителя определенного зернового и 30 % вяжущего, состоящего из 21 % ИКВ Бакора-33 и 9 % пластифицирующей добавки огнеупорной глины латненского месторождения [9]. После формовки и сушки образцы композитов подвергались термообработки при 1300 °С с

последующим определением основных физико-механических характеристик, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Физико-механические характеристики корундо-циркониевых композитов

| Содержание компонентов, % |            |       | Физико-механические характеристики |                             |                           |                   |
|---------------------------|------------|-------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------|
| Заполнитель               | ИКВ бакора | Глина | $P_{отк}, \%$                      | $\rho_{каж}, \text{г/см}^3$ | $\sigma_{сж}, \text{МПа}$ | Огневая усадка, % |
| 70                        | 21         | 9     | 17,8                               | 2,91                        | 40                        | 2                 |

Таким образом, установлено, что при использовании смешанной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  на основе индивидуальных глиноземистого и циркониевого вяжущих при повышении концентрации ИКВ глинозема происходит существенное снижение плотности (практически в 2 раза) суспензии и отливок на ее основе, при этом пористость увеличивается в 1,5 раза, а прочность уменьшается практически в 4 раза. Показано, что при получении искусственного вяжущего корундо-циркониевого состава на основе аморфно-кристаллического бадделеита корунда (бакора) происходит формирование полидисперсной системы с дилатантным характером течения. Выявлено, что при сопоставимой концентрации оксида циркония около 30-33 % у суспензии на основе бакора плотность на 25 % выше чем у смешанной  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , при этом прочность отливок в 4 раз больше, а пористость в 2 раза ниже. Установлено, что при использовании вяжущего на основе бакора-33 и полидисперсного наполнителя аналогичного состава, возможно получать при низких давлениях формования (до 1 МПа) керамический огнеупорный композит, модифицированный дисперсной глиной, характеризующийся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками после предварительного обжига при 1300 °С.

Для создания материалов способных одновременно выдерживать механические нагрузки, воздействия химически активных атомов и радикалов, различного рода излучений в наибольшей степени подходят композиты, получаемые на керамических связках [10]. Поэтому на данном этапе работы основное внимание было уделено созданию высокоглиноземистых ИКВ и композитов на их основе, которые, предположительно должны отличаться повышенной механической прочностью, а также радиационно-защитной способностью. Была предпринята попытка использования в качестве модификаторов добавок нанодисперсного кремнезема. С целью повышения

радиационно-защитных свойств керамических материалов была изучена возможность сочетания высокоглиноземистой керамической матрицы и заполнителя на основе оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Для этого были изучены составы с различным содержанием от 50 до 100% оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). В последнем случае в качестве связки использовали дисперсный кремнезем торговой марки «Ludox» (зарегистрированная торговая марка «Ludox» компании «GRACE Davison»). Составы исследуемых формовочных смесей представлены в табл. 5

Таблица 5 – Составы радиационно-защитных материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

| № п/п | Содержание компонентов, %                                       |                         | Содержание структурирующей добавки «Ludox», % (сверх 100 %) | Формовочная влажность, % |
|-------|---|-------------------------|---|--------------------------|
|       | ИКВ высокоглиноземистого шамота (75 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |   |                          |
| 1     | 50,0  | 50,0                    | -   | 7,0                      |
| 2     | 25,0  | 75,0                    | 3,5   | 5,5                      |
| 3     | -   | 100,0                   | 6,5   | 4,7                      |

На основе представленных в табл. 5 составов методом статического прессования с удельным давлением 100 МПа были отформованы образцы балочки ( $65 \times 15 \times 10$  мм). Затем образцы подвергались сушке при  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  и обжигу при температурах в интервале  $760\text{--}850^\circ\text{C}$ . После обжига были определены основные физико-механические характеристики, которые представлены на рис. 6-7.

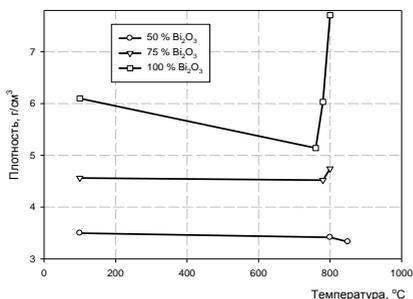


Рисунок 6 – Зависимость плотности образцов с различным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от температуры обжига

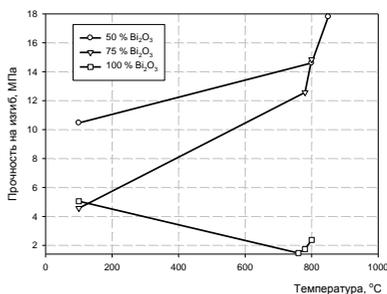


Рисунок 7 – Зависимость прочности образцов с различным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от температуры обжига

Из представленных данных видно, что максимальной плотностью 7,5 г/см<sup>3</sup> характеризуется состав на основе 100 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , термообработанный при 800°C. При этом композит на связке из нанодисперсного кремнезема отличается минимальной прочностью. Максимальной плотностью и прочностью характеризовались образцы композита состава 50%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 50% ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота. Характер кривых изменения плотности и прочности в зависимости от температуры спекания свидетельствует об образовании при температурах около 800°C расплава, при одновременном осуществлении процессов полиморфизма, синтеза новых фаз. Для подтверждения данного факта был проведен рентгенофазовый анализ образцов, обожженных при разных температурах. В результате было установлено, что при нагревании состава на основе 100%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  со связкой на основе дисперсного раствора кремнезема происходит образование силиката висмута. При термообработке составов с 75 и 50%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  происходит разложение муллитовой составляющей шамотной части на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и наблюдается также образование силикатов висмута.

Таким образом, наиболее эффективным висмутсодержащим композитом является состав 50% оксида висмута и 50% высокоглиноземистой ВКВС. Данный состав характеризуется широким интервалом спекания, плотностью около 3500 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при изгибе до 18 МПа.

Далее были изучены радиационно-защитные характеристики композиционных материалов по методу геометрии узкого пучка. Анализ радиационно-защитных свойств композиционных материалов выполнен с использованием источников гамма-излучения с энергией  $E = 0,06\text{--}1,33$  МэВ комплекта ОСГИ:  $^{241}\text{Am}$  (0,06 МэВ),  $^{57}\text{Co}$  (0,122 МэВ),  $^{139}\text{Ce}$  (0,166 МэВ),  $^{113}\text{Sn}$  (0,392 МэВ),  $^{22}\text{Na}$  (0,511 МэВ),  $^{137}\text{Cs}$  (0,661 МэВ),  $^{60}\text{Co}$  (1,12 и 1,33 МэВ). Время анализа составило 10 мин. Результаты измерений представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Линейный коэффициент ослабления  $\mu$ , см<sup>-1</sup> точечного гамма-источника (узкий пучок) для композитов

| Номер состава (см. табл. 5) | Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> | Энергия излучения, кэВ |      |      |     |      |      |      |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|------|------|-----|------|------|------|
|                             |                                      | 60                     | 122  | 166  | 392 | 511  | 661  | 1120 |
| 1                           | 3420                                 | 122,2                  | 35,3 | 29,7 | 7,4 | 4,38 | 2,15 | 0,73 |
| 2                           | 4750                                 | 138,2                  | 41,2 | 33,2 | 8,3 | 5,11 | 2,22 | 0,79 |
| 3                           | 6060                                 | 155,6                  | 45,0 | 37,8 | 9,4 | 5,58 | 2,73 | 0,93 |

В результате установлено, что максимальным линейный коэффициент ослабления при энергии излучения 60-1120 кэВ обладает керамический композит со средней плотностью более  $6000 \text{ кг/м}^3$ , полученный на основе оксидов висмута с использованием нанодисперсной кремнеземистой связки. Однако, как показано ранее, он характеризуется невысокими прочностными показателями. По физико-механическим свойствам лучшие результаты имеют композиты на высокоглиноземистой керамическом вяжущем с плотностью  $4750 \text{ кг/м}^3$  и прочностью на изгиб до 14 МПа.

Таким образом, выявлены основные закономерности формирования композиционных керамических радиационно-защитных материалов на основе алюмосиликатных искусственных вяжущих с добавками наномодификаторов и оксидов тяжелых металлов. Изучены основные физико-механические и эксплуатационные характеристики радиационно-защитных материалов и выявлены оптимальные составы и параметры синтеза композитов.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-08046 «р\_офи\_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.*

#### **Список литературы:**

1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: справочное издание: В 2-х томах. Т 1. Книга 1. Общие вопросы технологии. М.: Теплоэнергетик. 2003. 448 с.
2. Дороганов В.А. Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом // Новые огнеупоры. 2011. № 11. С. 45-49.
3. Евтушенко Е.И., Перетоккина Н.А., Дороганов В.А., Сулейманова Л.А., Сыса О.К., Бедина В.И., Миженина О.В. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 149-151.
4. Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Перетоккина Н.А., Онищук В.И., Трепалина Ю.Н., Гавшина О.В. Использование искусственных керамических вяжущих в технологии высокоплотных керамических композитов / Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области // БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород, 9-10 апреля 2015 г.), Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. С. 127-137.

5. Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. С.–Петербург. РИО СПбГТИ (ТУ). 2001. 174 с.
6. Круглицкий Н.Н., Пивинский Ю.Е. Влияние стабилизации и коагуляции на дилатансию минеральных суспензий // Химическая технология. 1981. № 1. С. 22 – 24.
7. Каплан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоидно–химические свойства керамических дисперсных систем // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Л.: Наука. 1989. С. 125 – 141.
8. Пивинский Ю.Е., Митякин П.Л. Реологические и вязущие свойства высокоглиноземистых суспензий // Огнеупоры. 1981. № 5. С. 48 –52.
9. Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Огнеупорные керамобетоны. Монография. Saarbrucken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG. 2011. 188 с.
10. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Термические свойства алюмосодержащего композиционного материала, обладающего радиационно-защитными свойствами // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 9. С. 27-29.