

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 10. Реологический аспект технологии*¹

Рассмотрены особенности реологического поведения матричных систем БЦОБ как высококонцентрированных дисперсных систем. В зависимости от состава, концентрации, дисперсности и ряда других факторов они характеризуются дилатантным, тиксотропным и тиксотропно-дилатантным характером течения. Предложено уравнение концентрационной зависимости вязкости суспензий (уравнение Пивинского) и показано, что определяющим фактором при этом является содержание в них кинетически свободной дисперсионной среды. Охарактеризовано влияние содержания зернистого заполнителя на реологические свойства литейных систем. Показано значительное влияние полидисперсности частиц твердой фазы и температуры на реологические свойства ВКВС с дилатантным характером течения. Приведены данные по влиянию дефлокуляции и стабилизации матричных систем на их реологические свойства, которые определяют реотехнологические свойства формовочных систем для получения БЦОБ.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, заполнители, полидисперсность, реологические свойства, дилатансия, тиксотропия, уравнение Пивинского, принцип реотехнологического соответствия (принцип РТС).

Из предыдущих статей настоящей серии [1–4] следует, что процессы получения различных видов БЦОБ являются характерным примером наукоемких технологий в современном материаловедении. Исключительно широкое разнообразие составов, типов и областей применения предопределяет необходимость разработки общих научных основ оптимальной технологии этих материалов. Теоретическими основами получения и применения новых огнеупорных бетонов являются коллоидная химия и реология дисперсных систем, рассматриваемые в сочетании с рядом принципиальных положений и требований как керамической технологии, так и традиционных технологий вяжущих веществ, огнеупорных и строительных бетонов [5–13].

Имея в качестве объектов исследования реальные вещества и материалы, современная реология и коллоидная химия являются пограничными областями знания, которые объединяют физическую химию и физику поверхностных явлений и дисперсных систем. С точки зрения

реологии формовочные системы для получения новых огнеупорных бетонов могут характеризоваться как предельно концентрированные дисперсные системы (с объемной долей твердой фазы до 80–88 %) с исключительно высокой степенью полидисперсности [5–8]. В технологии ВКВС и керамобетонов разных составов значительное внимание уделяется принципу реотехнологического соответствия (принцип РТС), который первоначально был описан в публикациях [14, 15]. Согласно этому принципу технологические процессы получения и применения ВКВС как матричных систем керамобетонов должны обеспечивать оптимальные и энергетически экономные режимы в соответствии с реологическими особенностями конкретных систем. Задача состоит в том, чтобы за счет регулирования условий и параметров процесса активно регулировать и изменять реологические свойства ВКВС в требуемом направлении, а также целенаправленно регулировать свойства ВКВС на разных стадиях технологического процесса для оптимального его осуществления [5, 7, 14].

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как матричные системы БЦОБ, так и бетонные смеси для их получения целесообразно рассматривать как высоко- или предельно концентрированные дисперсные системы [5–8, 10, 16–18]. В отличие от так называемых ньютоновских дисперсных систем [5–8] их вязкостные свойства нельзя охарактеризовать постоянной величиной

*¹ Продолжение. Части 1–8 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1 и 5 за 2021 г.



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

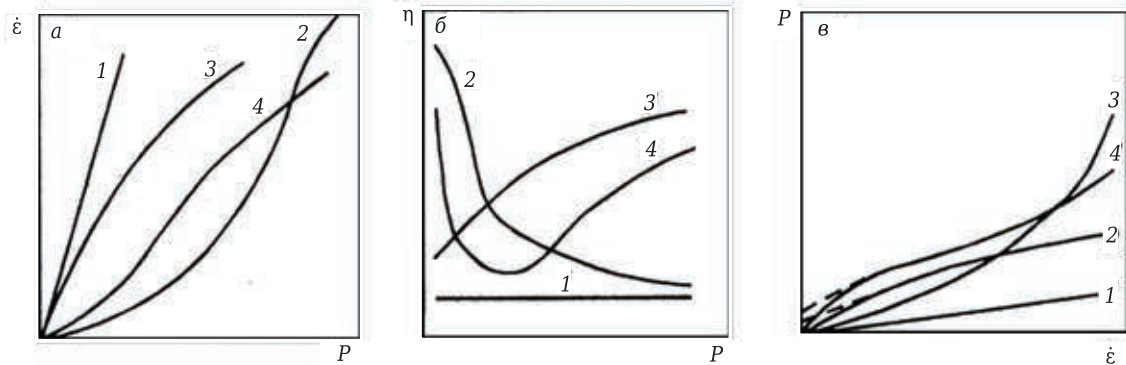


Рис. 1. Общий вид реологических кривых — зависимости скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ от напряжения сдвига P (а), вязкости η от P (б), напряжения сдвига P от $\dot{\epsilon}$ (в) для ньютоновской жидкости (1) и неньютоновских жидкостей: тиксотропной (2), дилатантной (3), тиксотропно-дилатантной (4)

вязкости η . Поэтому для подобных систем коэффициент вязкости утрачивает значение константы и сам, в свою очередь, зависит от скорости (или напряжения) сдвига. В этом случае его принято называть эффективной или кажущейся вязкостью. Жидкости, вязкость которых зависит от режима течения, принято называть неньютоновскими, или аномально вязкими, а само явление — аномалией вязкости. Принадлежность дисперсной системы к классу ньютоновских или неньютоновских жидкостей или к какому-то определенному классу последних определяется с помощью реологического анализа. Наиболее важной реологической характеристикой при этом является кривая зависимости $\dot{\epsilon}(P)$, называемая кривой течения, реограммой (рис. 1). Адекватная характеристика дисперсных систем представляется также зависимостями $\eta(P)$ и $\eta(\dot{\epsilon})$. Взаимосвязь между величинами $\dot{\epsilon}$, η , P устанавливается из соотношений $P = \eta \cdot \dot{\epsilon}$; $\dot{\epsilon} = P/\eta$; $\eta = P/\dot{\epsilon}$.

По характеру зависимости этих показателей неньютоновские жидкости классифицируются на следующие основные типы: тиксотропные, дилатантные и тиксотропно-дилатантные. Как следует из рис. 1, б, для ньютоновской жидкости (кривые 1) вязкость η не зависит от напряжения сдвига P , для тиксотропных (кривые 2) η по мере увеличения напряжения сдвига P уменьшается (эффект тиксотропного разрушения структуры), для дилатантных (кривые 3) характерен рост вязкости по мере роста P . Для тиксотропно-дилатантных систем (кривые 4) при низких значениях P характерно снижение вязкости, а с их повышением рост (дилатансия). Для высококонцентрированных тиксотропных или тиксотропно-дилатантных дисперсных систем характерно наличие предела текучести P_{k1} [19, 20], и поэтому их еще именуют как псевдопластичные [21] или как характеризующиеся твердообразной структурой [8, 20].

В работе [22] на примере водных суспензий кварцевого стекла, полученных мокрым измельчением и характеризовавшихся значениями объемной концентрации C_v в пределах 0,70–0,80,

преимущественным является дилатантный характер течения, но при определенных условиях (снижение pH) — тиксотропным и тиксотропно-дилатантным (рис. 2). Ньютоновский характер течения (кривые 1) проявляется у суспензий пониженной концентрации. Дилатантный характер

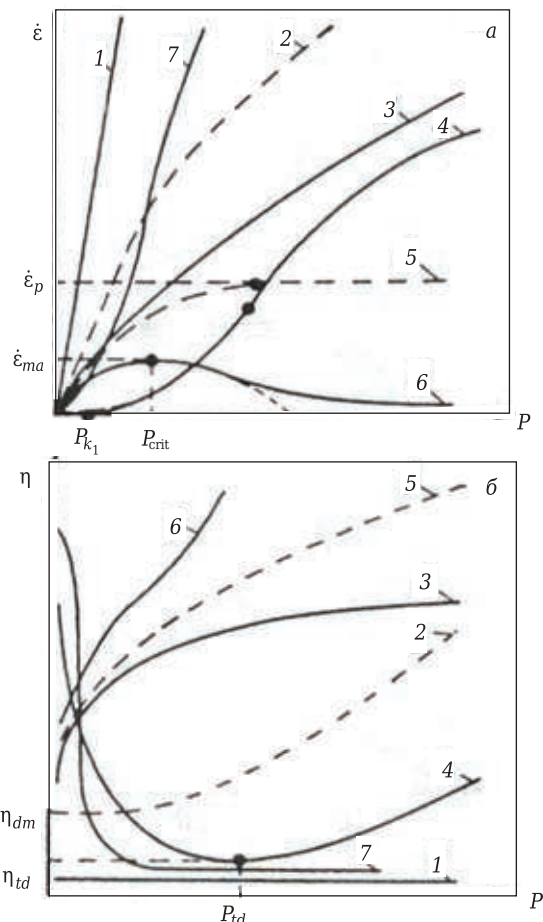


Рис. 2. Общий характер зависимостей $\dot{\epsilon}$ (а) и η (б) от P . Тип кривой: 1 — ньютоновский; 2 — дилатантный с выраженной минимальной вязкостью η_{dm} ; 3 — дилатантный с условно устанавливающейся равновесной вязкостью; 4 — тиксотропно-дилатантный; 5 — дилатантный с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования $\dot{\epsilon}_p$; 6 — дилатантный с переходом в твердообразное состояние; 7 — тиксотропный

течения имеет несколько модификаций. Кривыми 2 показано поведение дилатантной суспензии с четко выраженной ньютоновской минимальной вязкостью дилатантно-неупрочненной структуры η_{din} . Для этих суспензий в координатах η - P и $\dot{\epsilon}$ - P на исходных участках кривых отмечается прямая зависимость, характерная для ньютоновских жидкостей. При дальнейшем повышении P отмечается дилатантное течение (замедленный рост $\dot{\epsilon}$ и повышение η). Такой характер дилатантного течения наблюдается у высококонцентрированных стабилизированных суспензий с определенным содержанием мелкой фракции. Кривыми 3 (см. рис. 2) показано дилатантное поведение суспензий с условно устанавливающейся равновесной вязкостью. У суспензий этого типа с ростом P структурная η сначала повышается резко, а затем замедленно. Этот реологический тип соответствует как нестабилизированным среднеконцентрированным суспензиям, так и частично или полностью стабилизированным суспензиям высокой концентрации.

Кривыми 5 показано течение суспензий с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования. При течении суспензий данного типа при определенных $\dot{\epsilon}$ достигается постоянная скорость деформации $\dot{\epsilon}_p$, не изменяющаяся при дальнейшем росте P . Для суспензий, течение которых показано кривыми 6, структурная вязкость резко повышается при увеличении напряжения сдвига и при определенном его предельном значении P_{crit} суспензия переходит из жидко- в твердообразное состояние с увеличением вязкости на несколько порядков. В координатах $\dot{\epsilon}$ - P кривая постепенно медленно поднимается до максимального значения $\dot{\epsilon}_{max}$, а затем снижается вплоть до нулевого значения. Суспензии, поведение которых соответствует указанным кривым, названы дилатантными с переходом в твердообразное состояние. Реологическое поведение, показанное кривыми 5 и 6, отмечается у высококонцентрированных нестабилизированных или предельно концентрированных стабилизированных суспензий. Поведение, соответствующее кривым 6, присуще более концентрированным суспензиям.

Характер поведения суспензий, соответствующий кривым 4, назван тиксотропно-дилатантным. Суспензии этого типа при относительно низких напряжениях сдвига (скоростях сдвига) ведут себя как тиксотропные, со снижением вязкости, а в дальнейшем после достижения минимальной вязкости η_{td} , соответствующей P_{td} , вязкость существенно повышается, как у обычных дилатантных систем. Такому реологическому типу соответствуют высококонцентрированные сравнительно тонкозернистые суспензии или высококонцентрированные крупнозернистые после их коагуляции.

Тиксотропный характер течения (кривые 7) отмечается у тонкодисперсных (см. рис. 2, кривая 1) или коагулированных среднезернистых суспензий кварцевого стекла [8, 10, 20]. Исходя из рассмотрения реологических кривых (см. рис. 2), можно провести некоторые диаметрально противоположные аналогии в характере поведения тиксотропных и дилатантных суспензий. Так, если тиксотропные (коагуляционные) системы обладают наибольшей предельной ньютоновской вязкостью η_0 при низких напряжениях сдвига, то дилатантные, напротив, при малых значениях P находятся в состоянии с минимальной вязкостью η_{dm} , характеризующейся отсутствием «ужесточения» структуры. Если тиксотропные системы при росте P переходят в состояние предельно разрушенной структуры, характеризующееся наименьшей постоянной вязкостью η_m , то дилатантные системы с ростом P переходят в состояние максимального «ужесточения» структуры, характеризующее условно устанавливающейся равновесной вязкостью или переходом в твердообразное состояние. Если значения структурной вязкости тиксотропных систем убывают с ростом P или $\dot{\epsilon}$, то у дилатантных, напротив, возрастают. В связи с этим представляется целесообразным ввести понятие «минимальная» вязкость дисперсной системы η_{min} . Под последним для тиксотропных систем принимается наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры η_m , для дилатантных — минимальная вязкость η_{dm} предельно не ужесточенной структуры, для тиксотропно-дилатантных — минимальная вязкость η_{td} , соответствующая переходу от тиксотропного течения к дилатантному.

КРИТИЧЕСКАЯ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУСПЕНЗИЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИХ ВЯЗКОСТИ

Реотехнологические свойства бетонных смесей для получения всех видов огнеупорных бетонов преимущественно определяются реологическими свойствами их матричной системы [5–14]. В связи с этим для сравнительной оценки и получения дополнительной и важной информации о структуре и свойствах суспензий как матричной системы керамобетонов в качестве главного критерия предлагается их предельная (критическая) концентрация C_{Vkp} , первоначально предложенная для суспензий кварцевого стекла [7, 10]. Для общего случая под значением C_{Vkp} (рис. 3) понимается объемная концентрация, соответствующая периоду после завершения структурообразования системы, например, переходу суспензий текучей консистенции (см. рис. 3, а) в состояние полуфабриката до сушки при шликерном литье; в вяжущем, «набранном» на пористый заполнитель при формировании керамобетона; в покрытии, структуриро-

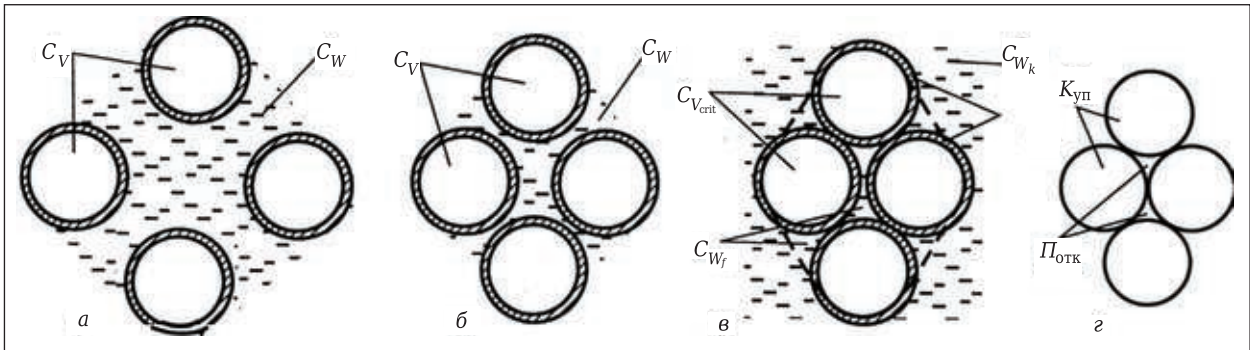


Рис. 3. Схемы строения и основные показатели ВКВС в состояниях средней (а), максимально технологически допустимой (б), критической (в) и в состоянии высушенной отливки (г)

ванном на пористой подложке, и т. д. Численное значение $C_{V_{кр}}$ соответствует относительной плотности материала $\rho_{отн}$ в период после структурообразования. Значение $C_{V_{кр}}$, как правило, меньше $\rho_{отн}$ для высушенного полуфабриката вследствие некоторого уплотнения при сушке, характеризующего объемной долей усадки, которая, как правило, не превышает 0,2 %:

$$C_{V_{кр}} = \rho_{отн}(1 - L_V^c). \quad (1)$$

Рассмотренный показатель критической концентрации для литейных систем является своего рода «константой», так как опыты по его определению с применением разного типа пористых форм (а соответственно, и капиллярного давления) показали одинаковые результаты. Величина показателя $C_{V_{кр}}$ определяется многими технологическими факторами. Она характеризует состояние системы при конкретных параметрах ее получения, поэтому даже для ВКВС одного состава показатель $C_{V_{кр}}$ может колебаться в значительных пределах. Очевидно, что свойства суспензий как матричных систем БЦОБ определяются не только их объемной, но и критической концентрацией. Для того чтобы оценить степень приближения объемной концентрации системы к критической, предложено понятие об «относительной степени концентрации» [1]:

$$n_V = C_V / C_{V_{кр}}. \quad (2)$$

Из отношения (2) следует, что $n_V < 1$. При значениях концентраций суспензий, приближающихся к критическим, свойства последних резко изменяются, и они могут становиться технологически непригодными. Для характеристики предельной концентрации суспензии, при которой еще сохраняется их технологичность (текучесть), предложено понятие критической относительной концентрации. Максимальная технологически допустимая объемная концентрация суспензии определяется как

$$C_{V_m} = n_{V_{кр}} \cdot C_{V_{кр}}, \quad (3)$$

где $n_{V_{кр}} = 0,90 \div 0,96$ в зависимости как от типа ВКВС матричной системы, так и от способа формирования бетонов.

На показателе n_V основана классификация суспензий по степени их концентрации [22]. К высококонцентрированным относятся суспензии с $n_V > 0,86$. Рассмотренные выше характеристики определяются состоянием дисперсионной среды в системах. С точки зрения технологии ВКВС для керамобетонов необходимо их получение с возможно меньшей долей связанной жидкости. Существует несколько типов классификации форм связи дисперсионной среды в дисперсных системах [5, 6]. Дисперсные системы основаны на принципе химической, физической или механической связи жидкой фазы с твердой. В отличие от известных принципов классификации было показано [5–8], что для реологических и ряда технологических свойств керамических суспензий более удобным и показательным является реологический принцип оценки связи дисперсионной среды в системе. Согласно последнему дисперсионная среда (жидкость) в системе ($C_W = 1 - C_V$) подразделяется на кинетически свободную C_{W_k} и кинетически связанную C_{W_s} :

$$C_W = C_{W_k} + C_{W_s}. \quad (4)$$

Объемная доля кинетически свободной жидкости в системе C_{W_k} тем меньше, чем ближе объемная доля суспензии к критической. Она определяется разницей между объемом системы и относительной степенью ее концентрации:

$$C_{W_k} = 1 - n_V, \text{ или } C_{W_k} = 1 - (C_V + C_{W_s}). \quad (5)$$

Доля кинетически свободной дисперсионной среды C_{W_k} определяет, таким образом, долю жидкости, участвующей в движении и удаляемой в процессе структурообразования за счет частичного обезвоживания (например, при формировании бетонов с пористым заполнителем [7, 10]). Доля кинетически связанной дисперсионной среды C_{W_s} в системе представляет собой ту долю жидкости, которая захвачена дисперсной фазой в состоянии, характеризуемом критической концентрацией, и количественно определяется как $C_{W_s} = n_V - C_V$ или $C_{W_s} = C_W - C_{W_k}$. Категория кинетически связанной дисперсионной среды подразделяется, в свою очередь, на механически захва-

ченную C_{w_m} и физико-химически связанную C_{w_p} , т. е. $C_{w_s} = C_{w_f} + C_{w_m}$. Механически захваченная жидкость расходуется в системе на заполнение пустот между частицами с их граничными сольватными оболочками и косвенно характеризует их упаковочную способность и степень стабилизации системы. Доля физико-химически связанной жидкости состоит из связанной физически $C_{w_{f1}}$ и химически $C_{w_{f2}}$. Первая из них удаляется при сушке до 100–110 °С и определяет воздушную усадку матричной системы керамобетонов, а вторая удаляется только после термообработки (обычно при 800–900 °С). Именно этот показатель должен учитываться при анализе вязкости в зависимости от C_V .

Учитывая превалирующее влияние C_V на вязкость дисперсной системы η_d , вопрос о взаимосвязи $\eta_d = f(C_V)$ является одним из основных в реологии дисперсных систем [5–18]. Поэтому в этом направлении проводились и проводятся многочисленные исследования и обобщения [5–18]. При этом предложено множество уравнений, связывающих η_d с вязкостью дисперсионной среды η_w и концентрацией разнообразных дисперсных систем C_V . Например, только в обзоре Роджерса*² 60-летней давности проанализировано более 200 уравнений данного типа. Некоторые из этих уравнений проанализированы автором настоящей статьи [5, с. 85–106; 8, с. 144–166].

Очевидно, что основным фактором, который должен быть учтен в уравнениях η_d и C_V высококонцентрированных суспензий, является предельно возможная степень объемного заполнения $C_{V_{кр}}$. Между тем это учитывается только в некоторых теоретических или эмпирических уравнениях. Причем в каждом из этих уравнений величина

$C_{V_{кр}}$ принимается постоянной: 0,74 в уравнении Майклса, 0,59 в уравнении Ванда, 0,71 в уравнении Муни. Выбор этих значений $C_{V_{кр}}$ был сделан, видимо, исходя из допущения, что теоретическая плотность упаковки идеально шарообразных частиц соответствует 0,74 для максимально плотной пирамидальной и тетрагональной укладки и 0,60 для простой шахматной укладки. Однако хорошо известно, что упаковка 0,74 на монофракциях зерен в реальных условиях недостижима. С другой стороны, известно, что твердая фаза суспензий является обычно полидисперсной, что позволяет в ряде случаев достичь плотности упаковки зерен более 0,74. Между тем наиболее важное обстоятельство, которое не учитывается ни в одном из известных уравнений, заключается в том, что для суспензий одного того же исходного материала в зависимости от ряда факторов (зерновой состав, полидисперсность, степень дефлокуляции, особенности получения и др.) показатели предельно достижимой концентрации могут существенно различаться. Исключительная важность этого обстоятельства применительно к характеру концентрационной зависимости вязкости дисперсных систем была впервые показана автором настоящей статьи на примере высококонцентрированных водных суспензий кварцевого стекла [22–25]. Кроме того, ни в одном из известных уравнений не учитывается фактор значительной тиксотропии или дилатансии высококонцентрированных суспензий. Для учета этого фактора автором введено понятие минимальная вязкость дисперсной системы η_{min} .

На рис 4, а по данным [22] показана зависимость η от плотности ρ или C_V суспензий кварцевого стекла с разным значением $C_{V_{кр}}$ (от 0,84 для кривой 1 до 0,91 для кривой 4). Поскольку подобные системы характеризуются значительной дилатансией, в расчет принимались значения

*² Rutgers, Ir. R. // Rheol. Acta. — 1962. — Vol. 2, № 3. — P. 305–348.

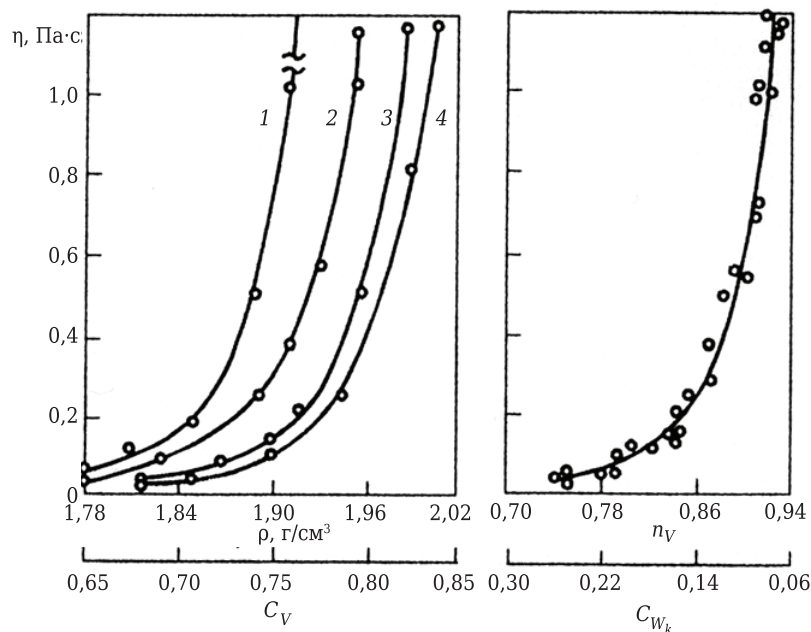


Рис. 4. Зависимости минимальной вязкости η от плотности ρ , объемного содержания твердой фазы C_V , относительной концентрации n_V и объемной доли кинетически свободной дисперсионной среды C_{w_k} для суспензии кварцевого стекла с разным значением их критической объемной концентрации твердой фазы: 1 — 0,84; 2 — 0,87; 3 — 0,89; 4 — 0,91

выраженной минимальной вязкости ньютоновского течения η_{dm} или вязкости, определенной при минимальных значениях напряжения сдвига (см. рис. 2). Из сопоставления η для кривых 1 и 4 следует, что при $C_V = 0,75$ показатели вязкости различаются примерно в 10 раз. Столь существенная разница обусловлена тем, что показатели n_V суспензий, соответствующих кривым 1 и 4, составляют 0,89 и 0,82 соответственно. Поэтому объемная доля кинетически свободной жидкости в этих суспензиях, определяющая их вязкость ($C_{W_k} = 1 - n_V$), различается в 1,63 раза (0,11 и 0,18 соответственно). Как следует из рис. 4, б, при равных значениях n_V или C_{W_k} вязкость всех рассмотренных суспензий практически совпадает. Отсюда следует важный вывод: вязкость суспензий определяется относительной степенью их концентрации или объемным содержанием в них кинетически свободной жидкости.

Впервые при изучении зависимости $\eta_d = f(C_V)$ для высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла было предложено уравнение [22, 23]:

$$\eta_d = \eta_w \left(1 + \frac{2,5C_V}{1 - n_V} \right)^2, \quad (6)$$

где n_V — относительная степень концентрации суспензии по объему ($n_V = C_V/C_{V_{кр}}$); $C_V/C_{V_{кр}}$ — экспериментально определяемое значение критической концентрации конкретной суспензии.

Поскольку разница $1 - n_V$ определяет объемную долю дисперсионной среды C_{W_k} ($C_{W_k} = 1 - C_V$), участвующей и обеспечивающей подвижность системы (кинетически свободная жидкость), то уравнение (6) в дальнейших публикациях [1, 5, 24] представлялось также в виде

$$\eta_d = \eta_w \left(1 + \frac{2,5C_V}{C_{W_k}} \right)^2. \quad (7)$$

Таким образом, в отличие от известных уравнений, в которых в качестве показателя максимальной концентрации задавалась некоторая общая величина для разных суспензий, было предложено пользоваться экспериментально найденным значением $C_{V_{кр}}$, что позволило, в свою очередь, определить величину C_{W_k} . Исключительная важность характеристики C_{W_k} состоит в том, что она является определяющей в уравнении (7), коэффициент 2,5 определяет структуру суспензии (*структурный фактор* K_s). Применительно к этим уравнениям показана при изучении зависимости $\eta_d = f(C_V)$ на высококонцентрированных суспензиях кварцевого стекла (см. рис. 4).

В дальнейших исследованиях была изучена концентрационная зависимость вязкости суспензий на основе многих материалов с разной природой твердой фазы, а соответственно, и с существенно различающимся характером реологического поведения соответствующих суспензий. Учитывая, что реальные суспензии

обладают (в особенности в области высоких концентраций) аномальными реологическими свойствами, показатели их h_d кроме концентрации C_V во многом определяются значениями ϵ или P . В связи с этим в уравнениях (6) и (7) введен переменный коэффициент — структурный фактор K_s , определяемый как степень структурообразования суспензий при некоторых значениях P или ϵ , соответствующих этим значениям при определении η_d , так и другими трудно учитываемыми факторами.

В связи с существенным влиянием показателей ϵ или P на концентрационную зависимость вязкости ВКВС, последнюю предложено анализировать при минимальной вязкости дисперсной системы η_{min} . Для тиксотропных систем — это вязкость разрушенной тиксотропной структуры η_m , для дилатантных — это минимальная вязкость ньютоновского течения η_{dm} , для тиксотропно-дилатантных — минимальная вязкость η_{td} , соответствующая переходу тиксотропного течения в дилатантное. Учитывая эти факторы, а также квадратичную зависимость вязкости, возрастающую с уменьшением расстояния между частицами в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, в публикациях [5–8, 10] уравнение концентрационной зависимости представлено в виде

$$\eta_d = \eta_{min} = \eta_w \left(1 + \frac{K_s C_V}{1 - C_V/C_{V_{кр}}} \right)^2. \quad (8)$$

Как следует из рис. 5, в котором обобщены результаты исследований рассматриваемой зависимости для ВКВС многих составов, определяющее влияние оказывает показатель n_V или C_{W_k} ($C_{W_k} = 1 - C_V/C_{V_{кр}}$). При построении зависимостей, показанных на рис. 5, ВКВС предельной концентрации постепенно разбавляли до разных значений C_V с определением η_{min} . Характерно, что K_s определяется типом реологического поведения суспензий, зависящим, в свою очередь, от природы твердой фазы ВКВС. Так, концентрационная зависимость вязкости ВКВС основного и амфотерного составов, для которых характерно тиксотропное течение, описывается областью зависимости $\eta_{min} = f(n_V, C_{W_k})$ между кривыми 1 и 2 (см. рис. 5, а), соответствующими K_s 8 и 5. Аналогичная зависимость для ВКВС кислого и кислотно-амфотерного составов, характеризующихся дилатантным или тиксотропно-дилатантным течением, описывается областью между кривыми 2 и 3 (см. рис. 5, б), т. е. для этой группы ВКВС показатель K_s находится в области 2,5–5,0.

Применительно к концентрационной зависимости всех изученных суспензий, и в частности, показанных на рис. 5, предложенное уравнение (8) является существенно более точным, чем уравнения, предложенные другими исследователями; к такому же выводу пришли и другие авто-

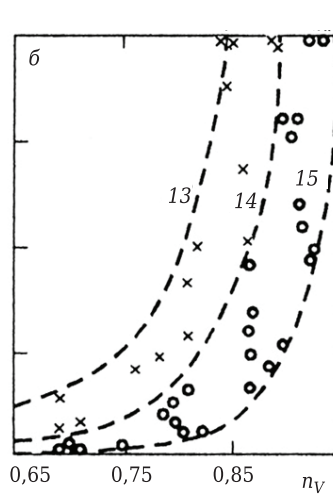
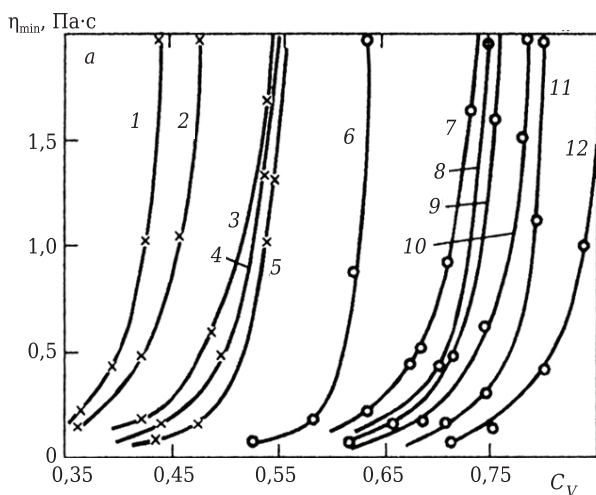


Рис. 5. Зависимости минимальной вязкости $\eta_{\min}$ от C_V (а) и n_V (б) разных суспензий: 1 — из каолина; 2 — нитрида кремния; 3 — периклаза; 4 — циркона; 5 — диоксида циркония; 6 — глинозема; 7 — муллита; 8 — диносового огнеупора; 9 — высокоглиноземистого шамота; 10 — кварцевого песка; 11, 12 — кварцевого стекла с разными значениями $C_{V\sigma}$. Точки — экспериментальные данные; кривые 13, 14, 15 построены по эмпирическим формулам [6]

ры. В частности, при изучении высококонцентрированных суспензий на основе соединений TiC , ZrB_2 , NbC , MoSi_2 установлено [26], что уравнение (8) достаточно точно описывает зависимость $\eta_d = f(C_V)$, тогда как проанализированные уравнения Майклса и Кургаева показали существенное отклонение реальных результатов от расчетных. Высокая точность (коэффициент корреляции $\sim 0,95$) уравнения (8) показана также при изучении термопластичных суспензий SiC с разным составом дисперсионной среды и дисперсностью твердой фазы [27]. Судя по последующим публикациям некоторых авторов, предложенное уравнение концентрационной зависимости вязкости в настоящее время уже достаточно широко признано. Это уравнение под названием «уравнение Пивинского» экспериментально проверено и проанализировано в ряде публикаций, включая учебную литературу, например [26–30].

Рассмотренный подход к оценке реологических свойств ВКВС с точки зрения показателя n_V

или C_{W_k} позволил, как следует из рис. 6, установить интервал проявления дилатантных свойств для шести типов суспензий, относящихся по классификации [1, 15, 28, 31] к группе кислых или кислотно-амфотерных ВКВС. Из рис. 6 следует, что исходные суспензии проявляют дилатантные свойства в значительном интервале значений C_V . При рассмотрении этой зависимости от n_V интервал находится в сравнительно узкой области. Начальная стадия дилатансии для разных типов ВКВС находится в относительно узком интервале $n_V = 0,78 \div 0,84$.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СИСТЕМ С ЗЕРНИСТЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ

Как отмечено в публикациях [5, 7, 32, 33], в технологии подготовки формовочных смесей для снижения расхода ВКВС и улучшения характеристик смеси отработан процесс, в котором тонкозернистая доля заполнителя (до 1–2 мм) вводится в ВКВС на стадии ее стабили-

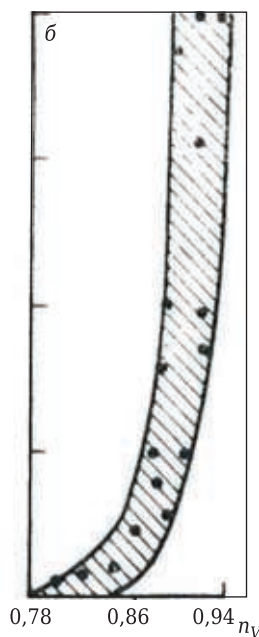
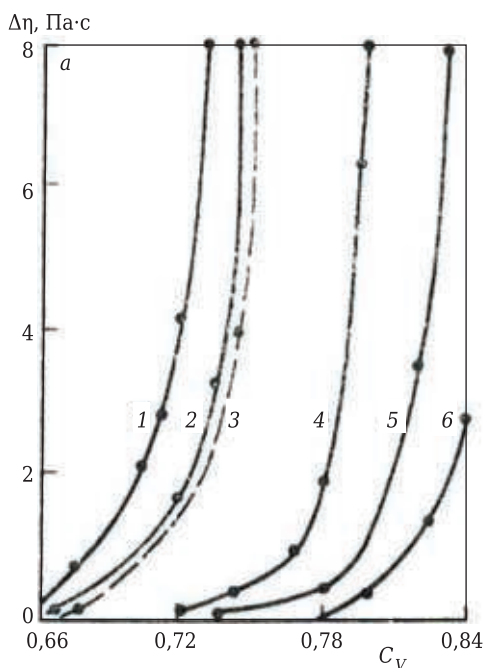


Рис. 6. Зависимости показателя дилатансии $\Delta\eta$ (изменение вязкости при 10-кратном увеличении напряжения сдвига) от C_V (а) и n_V (б) разных суспензий: 1 — из синтетического муллита; 2 — динаса; 3 — высокоглиноземистого шамота; 4 — кварцевого песка; 5 — кварцевого стекла; 6 — кварцевого стекла с зернистым наполнителем

зации, осуществляемой при перемешивании. С другой стороны, в производстве центробежно-формованных кварцевых огнеупоров в качестве исходных применяют смеси с тонкозернистым ($d_{\max} = 1 \div 1,5$ мм) заполнителем плавленного кварца. Аналогичные по дисперсности огнеупорные заполнители используют и при получении литых (из саморастекающихся масс) других керамобетонов. В этой связи представляют интерес исследования влияния содержания мелкозернистых заполнителей на реологические свойства наполненных систем.

В публикациях [34, 35] описаны реотехнологические свойства формовочных систем применительно к технологии литых керамобетонов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. В качестве исходной использована ВКВС муллитового состава с $C_V = 0,66$, характеризующаяся тиксотропно-дилатантным характером течения (рис. 7, а). Видно, что снижение $\eta_{\text{эф}}$ (тиксотропия) характерно только при незначительных (до 6 с^{-1}) скоростях сдвига. В дальнейшем (при $\dot{\epsilon} > 6 \text{ с}^{-1}$) отмечается существенная дилатансия. Реологические свойства литейных систем на основе ВКВС муллита при $C_V 0,66$ и $0,64$ и разном содержании зернистого заполнителя — карбида кремния ($0,1\text{--}1,0$ мм) показаны на рис. 7, а, б. Вязкость систем (с $C_V = 0,66$) при введении зернистого заполнителя закономерно возрас-

тает при всех значениях $\dot{\epsilon}$ (см. рис. 7, б). Увеличение $\dot{\epsilon}$ до 6 с^{-1} сопровождается уменьшением $\eta_{\text{эф}}$ наполненных систем до минимального значения. Эффект снижения вязкости наиболее наглядно наблюдается при $C_{V_3} 0,30$ и $0,35$; $\eta_{\min}$ для этих значений C_{V_3} соответствует $7,5$ и $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Увеличение $\dot{\epsilon}$ выше указанного значения приводит к повышению $\eta_{\text{эф}}$ в $1,5$ раза при $C_{V_3} = 0,1$ и в $4,5$ раза при $C_{V_3} = 0,35$. Таким образом, при сопоставлении реологических свойств исходной ВКВС муллитового состава и наполненных систем на ее основе видно, что введение заполнителя изменяет характер реологического поведения суспензии с дилатантного на тиксотропно-дилатантный. Снижение концентрации вяжущей суспензии путем разбавления ее водой до $C_V = 0,64$ не изменяет реологического поведения наполненных систем (см. рис. 7, в), а влечет за собой снижение их $\eta_{\text{эф}}$ и показателя дилатансии K_d [34]. При уменьшении C_V исходной ВКВС на $0,02$ K_d суспензии с зернистым заполнителем ($C_{V_3} = 0,3$) снижается от $2,5$ до $1,96$. Усиление дилатансии наполненных суспензий обуславливается существенным ростом *объемной концентрации твердой фазы* наполненных систем C_{V_n} (C_V равна $0,8$ и $0,78$ соответственно для рис. 7, б и в).

Минимальная вязкость ВКВС высокоглиноземистого шамота с зернистым заполнителем с

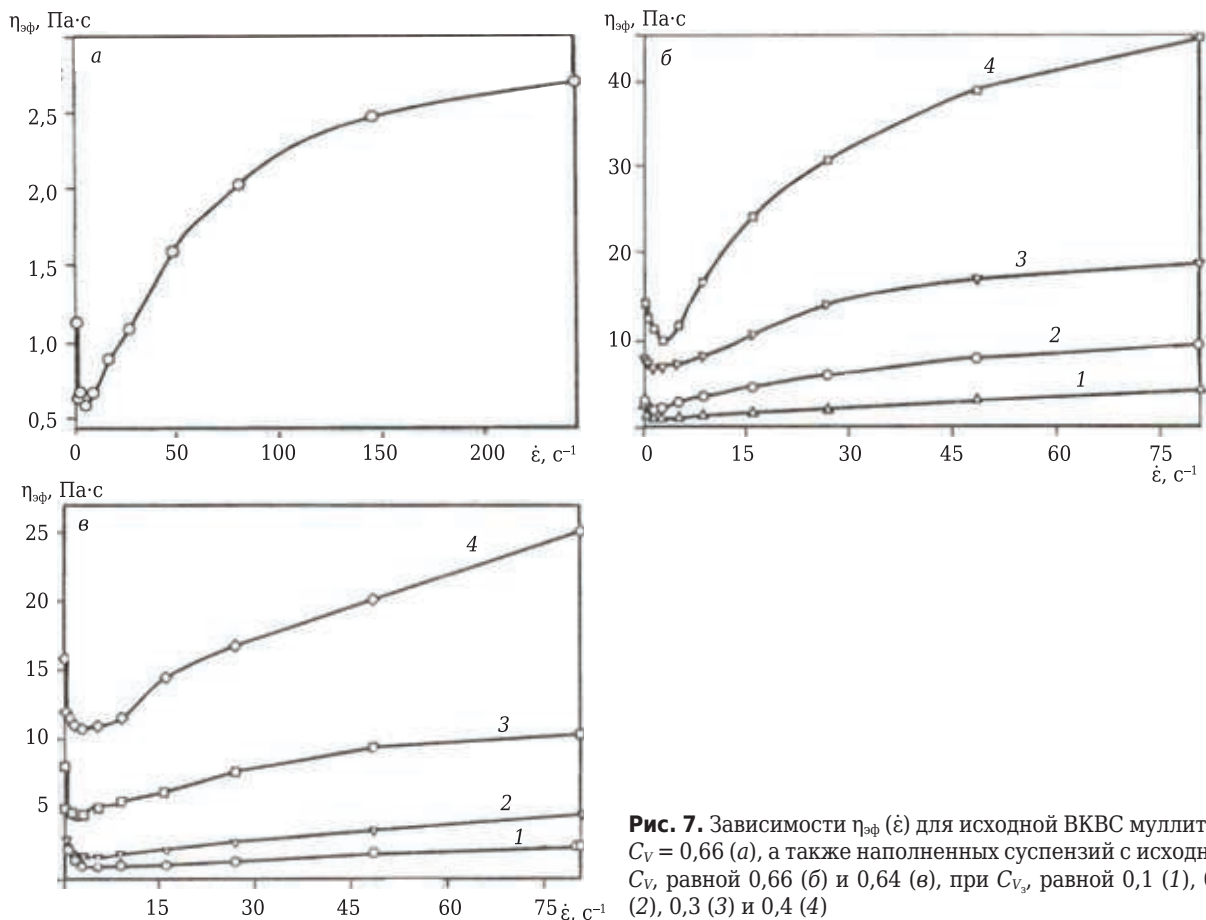


Рис. 7. Зависимости $\eta_{\text{эф}}(\dot{\epsilon})$ для исходной ВКВС муллита с $C_V = 0,66$ (а), а также наполненных суспензий с исходной C_V , равной $0,66$ (б) и $0,64$ (в), при C_{V_3} , равной $0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,3$ (3) и $0,4$ (4)

достаточно высокой степенью точности описывается уравнением [7]

$$\eta_{\min}^n = \eta_d^{\text{исх}} \cdot \left(1 + K_s \frac{C_{V_3}}{1 - C_{V_3}/C_{V_{\text{кр}}}^3} \right)^2, \quad (9)$$

где $\eta_{\min}^n$ и $\eta_d^{\text{исх}}$ — соответственно минимальная вязкость наполненной системы и суспензии; K_s — структурный фактор; $C_{V_{\text{кр}}}^3$ — критическое содержание заполнителя.

Уравнение (9) предполагает, что дисперсионной средой системы является ВКВС, а дисперсной фазой — заполнитель.

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

На реологические свойства ВКВС (в особенности с дилатантным характером течения) существенно влияет полидисперсность частиц их твердой фазы [5–8, 10, 18]. Для количественной характеристики степени полидисперсности принят коэффициент полидисперсности $K_n = K_{80}/K_{20}$, определяемый отношением на интегральных кривых 20 %-ного содержания крупных фракций (K_{80}) к такому же содержанию мелких фракций (K_{20}) [8, 36]. Изучено влияние K_n на вязкость ВКВС мullита и кварцевого песка, характеризующихся значительной дилатансией при $C_v = 0,71$ [18]. При этом показатели их K_n варьировались введением в их составы ВКВС на основе высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) той же концентрации ($C_v = 0,71$). Как следует из рис. 8, исходные суспензии характеризуются разным зерновым составом. При этом ВКВС мullита (кривая 1) является наиболее крупнозернистой. Она характеризуется незначительным (~2 %) содержанием частиц диаметром менее 1 мкм; содержание частиц менее 10 мкм составляет 32 %. У ВКВС кварцевого песка (см. рис. 8, кривая 2) содержание частиц диаметром менее 1 и 10 мкм составляет 7 и 68 % соответственно. В отличие от ВКВС мullита и песка суспензия слива является тон-

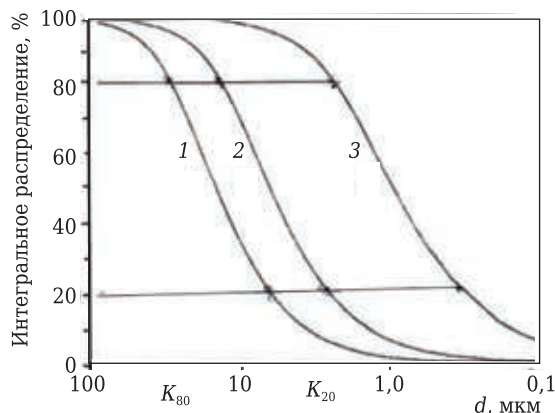


Рис. 8. Зерновой состав частиц твердой фазы: 1 — ВКВС мullита; 2 — ВКВС кварцевого песка; 3 — суспензия ВДКС

кодисперсной и содержит более 50 % частиц диаметром менее 1 мкм и незначительное (<2 %) количество частиц размерами более 10 мкм. В связи с этим исследуемые суспензии обладают разным K_n , составляющим 4,7, 5 и 7 для ВКВС мullита, кварцевого песка и суспензии ВДКС соответственно.

Экспериментальные данные по влиянию K_n на $\eta_{\text{эф}}$ ВКВС при разных значениях $\dot{\epsilon}$ показаны на рис. 9. Видно, что наибольший эффект изменения $\eta_{\text{эф}}$ наблюдается при $\dot{\epsilon}$, соответствующих дилатантному упрочнению структуры. Чем выше скорость деформации, тем в большей степени снижается дилатансия с увеличением K_n . Так, у суспензии на основе мullита (см. рис. 9, а) при $\dot{\epsilon} = 81$ и 243 с^{-1} $\eta_{\text{эф}}$ в диапазоне $K_n = 4,7\text{--}17,0$ изменяется в 6 и 14 раз соответственно. В суспензиях на основе кварцевого песка (см. рис. 9, б) при тех же $\dot{\epsilon}$ в диапазоне $K_n = 5\text{--}14$ $\eta_{\text{эф}}$ изменяется в меньшей степени — в 2,3 и 4,2 раза соответственно. Минимальная $\eta_{\text{эф}}$ суспензий в этом диапазоне K_n изменяется незначительно у обеих суспензий. Следует отметить, что у суспензии на основе мullита при $K_n = 17$ точки, соответствующие разным скоростям сдвига, совпадают. Это свидетельствует о практически ньютоновском характере течения этой смешанной суспензии. У суспензии на основе кварцевого песка при максимальном значении K_n характер течения близок к ньютоновскому при незначительной дилатансии в области высоких скоростей сдвига. Следует отметить, что рассмотренный способ повышения полидисперсности K_n введением в состав ВДКС как отходов производства

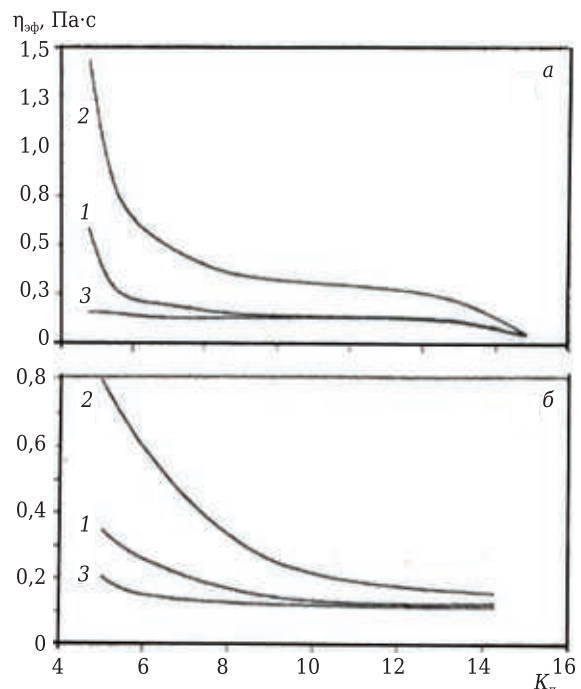


Рис. 9. Влияние K_n на изменение $\eta_{\text{эф}}$ суспензии на основе мullита (а) и кварцевого песка (б) при скорости сдвига 81 (1) и 243 с^{-1} (2); 3 — минимальная вязкость

центробежно-формованных кварцевых огнеупоров успешно реализован в производстве высокоглиноземистых огнеупоров [1, 2, 5, 6, 37–39].

Отличительной особенностью мокрого измельчения ВКВС разных составов в шаровых мельницах является значительный (вплоть до 80–90 °С) рост температуры мелющей загрузки. Это существенно влияет как на продолжительность процесса, так и на свойства полученных суспензий [2, 7, 8, 10, 22, 39]. Температура в значительной степени определяет реологические свойства системы непосредственно в процессе измельчения, а также свойства ВКВС после измельчения. С ростом температуры существенно снижаются как общая вязкость системы (возрастает ее текучесть), так и показатели дилатантных свойств. Это позволяет вести процесс при повышенных концентрациях [5–8, 10]. Особенно сильно влияет температура на суспензии с дилатантным характером течения, что видно из рис. 10, на котором показаны зависимости $\eta(P)$ и $\eta(t)$ для среднedisперсной суспензии кварцевого стекла. Меньшей температуре соответствует как большее значение вязкости при минимальном P , так и более резкий ее рост с увеличением напряжения сдвига. Это свидетельствует об уменьшении дилатансии с ростом температуры. При температуре около 80 °С достигаются минимальные значения дилатансии, после чего она вновь возрастает. Не исключено, что этот эффект обусловлен испарением жидкости.

Характерно, что при низких значениях напряжения сдвига наблюдается постепенное уменьшение вязкости суспензии вплоть до 95 °С, причем отношение показателей ее вязкости при разных температурах близко к отношению показателей вязкости воды. Последнее свидетельствует о том, что падение вязкости суспензии с ростом температуры обусловлено температурной зависимостью вязкости воды [8, 24]. Снижение дилатансии с ростом температуры обусловлено, видимо, следующим. Прежде всего,

с ростом температуры уменьшается плотность воды (увеличивается ее объем). Соответствующее увеличение объема дисперсионной среды значительно больше, чем у кварцевого стекла. В связи с этим увеличивается доля кинетически свободной дисперсионной среды C_{wk} , участвующей в движении. По расчетным данным, при росте температуры от 1 до 80 °С в суспензии кварцевого стекла эта величина возрастает от 0,120 до 0,125, т. е. на 4,1 %. Между тем даже такое незначительное увеличение C_{wk} в области предельно концентрированных суспензий приводит к резкому снижению дилатансии. Возможно также, что уменьшение дилатансии связано с понижением вязкости воды. Вследствие лучшей ее подвижности с ростом температуры состояние насыщения образовавшихся при деформировании суспензии пустот будет происходить быстрее. Таким образом, дилатантно-упрочненная структура будет релаксировать быстрее, чем и обуславливается указанный эффект. Температура существенно влияет также на суспензии с тиксотропным или тиксотропно-дилатантным характером течения, которым преимущественно характеризуются алюмосиликатные и высокоглиноземистые ВКВС композиционного состава [6, 37–39]. Рассмотренные результаты исследований, которые давно уже реализованы в промышленном производстве огнеупоров, являются ярким примером эффективности принципа РТС [1, 2, 5–8, 10, 36–39].

О ДЕФЛОКУЛЯЦИИ (РАЗЖИЖЕНИИ) И СТАБИЛИЗАЦИИ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ

Основная технологическая проблема при получении БЦОБ состоит в том, чтобы создать необходимую подвижность формовочных систем в условиях их предельной концентрации. Эти условия достигаются воздействием механических нагрузок на разных технологических стадиях, вызывающих разрушение коагуляционных (тиксотропных) структур, а также применением

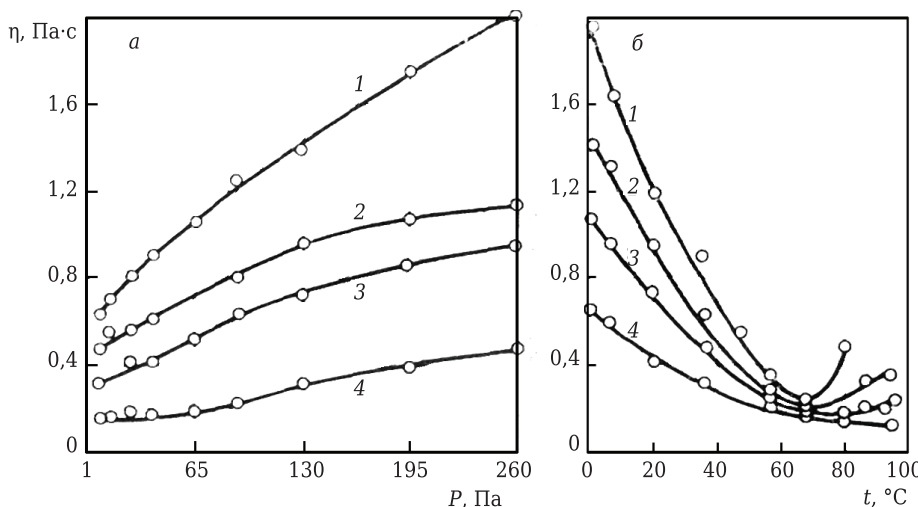


Рис. 10. Влияние температуры t на η дилатантной суспензии кварцевого стекла ($C_V = 0,77$, стабилизация 24 ч): а — зависимость η от напряжения сдвига P для температур (1 — 1 °С; 2 — 19 °С; 3 — 36 °С; 4 — 78 °С); б — зависимость η от t при P 260 (1), 130 (2), 65 (3) и 6,5 Па (4)

различных добавок — разжижителей (электролитов) и регуляторов реологических свойств. Механические процессы технологии (смешение, разные способы виброформования) являются мощным средством регулирования напряженно-деформируемого состояния и структурообразования в бетонной смеси и бетоне. Реотехнологические свойства БЦОБ преимущественно определяются аналогичными характеристиками матричных систем [1–8, 34–39]. Одна из важнейших задач при их получении — достижение заданных реологических характеристик (текучесть) при минимальной влажности [5–15]. Эта задача достигается по коллоидно-химическому (введение дефлокулирующих добавок) и механическому принципам (реологический принцип) [5, 6, 8, 40, 41]. В ряде случаев эти методы совмещаются (смешанный принцип) [6, 10, 36].

Еще на начальных стадиях разработки технологии кварцевой керамики было обнаружено, что гравитационное перемешивание суспензий после их мокрого измельчения сопровождается резким уменьшением их вязкости, а также увеличением плотности и прочности полученных при этом отливок [7, 42]. Было сделано предположение о том, что развивающиеся при перемешивании напряжения на поверхности частиц «срывают» определенное количество связанной

воды и переводят ее в свободное состояние (увеличение C_{w_k}). Одним из доказательств того, что в процессе перемешивания выделяется существенное количество связанной воды, является снижение дилатансии суспензий после их стабилизации. Как известно, дилатансия обусловлена отсутствием в системе достаточной C_{w_k} . Возможность описанного механизма изменения вязкости при перемешивании следует из ряда работ по реологии. В публикации [43], в которой рассматривается течение дисперсных систем в вискозиметре, отмечается: «Прочность связанной жидкости быстро убывает по мере удаления ее от адсорбирующей поверхности твердого тела. При низких скоростях течения вся связанная жидкость ведет себя как твердое тело и не смещается относительно поверхности твердой частицы».

На рис. 11 показан общий характер зависимостей η_w и C_{w_k} от продолжительности перемешивания в барабане шаровой мельницы при разных значениях окружной скорости (от 0,5 до 1,5 м/с для кривых 1 и 3 соответственно). Видно, что максимальное падение η_w и рост C_{w_k} происходит на кривой 3. Характерен и тот факт, что после достижения постоянной вязкости на кривых 1 и 2 увеличение скорости перемешивания до 1,5 м/с сопровождается дополнительным уменьшением η_w (падающая часть кривых 1 и 2). Исходя из данных [10] о росте ξ -потенциала в процессе стабилизации суспензий SiO_2 , можно предположить, что эффект резкого разжижения суспензий в процессе их механического перемешивания обусловлен существенным увеличением электрокинетического потенциала и увеличением содержания в системе концентрации коллоидного компонента. Механизм влияния перемешивания вполне обоснованно можно рассматривать и по аналогии влияния этого процесса на поликонденсацию кремниевой кислоты при получении коллоидного кремнезема. Известно, что «перемешивание способствует увеличению скорости выделения ионов OH^- в процессе поликонденсации. При одинаковом исходном pH текущее значение pH системы в случае перемешивания, как правило, на 0,1–0,2 единицы выше, чем без перемешивания». В качестве одного из оснований для рассматриваемой аналогии является тот факт, что pH кремнеземистых суспензий в процессе перемешивания также возрастает [10]. Известно, что наличие избытка ионов H^+ в дисперсионной среде суспензий, как в слабой кислоте (при pH 4,0–6,0), способствует соединению (сшиванию) отдельных молекул друг с другом с выделением воды и, как следствие, с уменьшением концентрации водородных ионов. Последнее подтверждается незначительным (на 0,2–0,5) повышением pH суспензий кварцевого стекла в процессе стабилизации. В условиях перемешивания достигается равномерное распределение ионов OH^- по всему объему суспензий, их pH

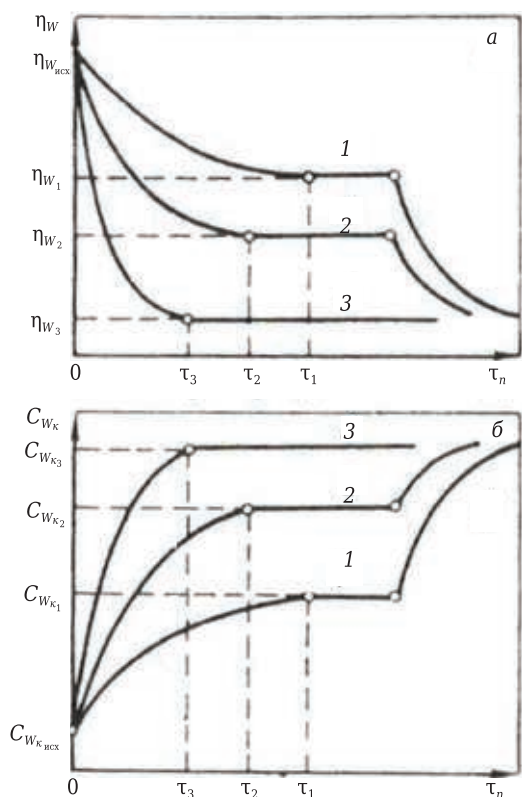


Рис. 11. Общий характер зависимостей показателей вязкости суспензии η_w (а) и содержания кинетически свободной жидкости C_{w_k} (б) от продолжительности механического перемешивания τ_n суспензии с меньшей (1), средней (2) и большей (3) окружной скоростью ω

увеличивается. В процессе поликонденсации образовавшейся при мокром измельчении суспензий кремниевой кислоты образуются ионы OH^- , растет плотность поверхностного заряда частиц (увеличение ξ -потенциала). Кроме того, перемешивание способствует деформированию поверхностного слоя, усреднению pH системы и уменьшает эффективную энергию активации процесса [7, 8]. С учетом высокой эффективности процесс разжижения и стабилизации свойств ВКВС с применением механического перемешивания стал обязательным в промышленном производстве керамобетонов не только кремнеземистого, но и высокоглиноземистых составов [1, 2, 7, 8, 36–39].

При получении ВКВС алюмосиликатного, высокоглиноземистого и композиционного составов процесс перемешивания в ряде случаев сопровождается регулированием их pH, т. е. сочетаются два принципа разжижения. В технологии получения как цементных, так и бесцементных огнеупорных бетонов, связанных с введением в состав формовочных систем высокодисперсных порошков (типа микрокремнезема), особое внимание уделяется разработке и применению добавок, обеспечивающих как их разжижение, так и стабилизацию (устойчивость во времени). Введение этих разжижающих, пластифицирующих или поверхностно-активных добавок обычно должно сопровождаться интенсивным перемешиванием [44–46]. Таким образом, и в данном случае совмещаются два принципа разжижения матричной системы.

Механизм влияния разжижающих добавок и последующего деформирования в процессе перемешивания суспензий по данным [45] проиллюстрирован на рис. 12, на котором показаны структурные изменения в суспензиях, которые достигаются за счет как введения дефлокулянтов, так и сдвигового деформирования (интенсивного перемешивания). Видно, что исходная суспензия без добавок разжижителя характеризуется агломерированием (слипанием) частиц твердой фазы и вследствие этого высокой вязкостью и сильно выраженной тиксотропией (кривая 1). Деформирование суспензии без дефлокулянта приводит к частичному диспергированию агломератов (состояние б). Однако даже для разрушенной тиксотропной структуры вязкость суспензии довольно высока; значителен при этом и гистерезис вязкости (кривая 2). Введение дефлокулянта приводит к существенному изменению структуры суспензии как исходной (в), так и после ее сдвигового деформирования (г). Эквивалентно при этом изменяется и вязкость суспензии (кривые 3, 4). Дефлокуляция приводит к полному дезагрегированию (диспергации) частиц твердой фазы в суспензии, к резкому уменьшению тиксотропии (кривая 3) и гистерезиса вязкости (кривая 4). Исходя из общих

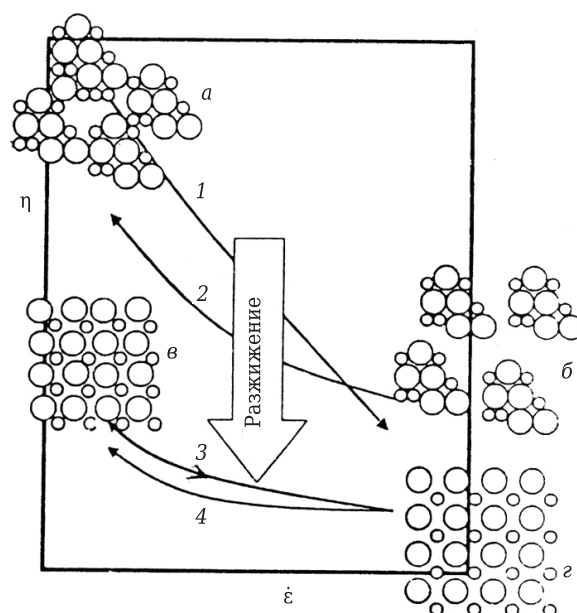


Рис. 12. Общий характер зависимости вязкости η (1–4) и структурного состояния частиц твердой фазы в суспензии (а–г) от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$: 1, 2 — флокулированная суспензия (стрелки указывают направление приложения сдвига); 3, 4 — дефлокулированная суспензия: а — флокулированная исходная структура; б — то же после деформирования; в — дефлокулированная исходная структура; г — то же после деформирования

положений коллоидной химии и реологии, показанные на рис. 12 закономерности изменения структуры и реологических свойств характеризуют пример сочетания коллоидно-химического и реологического (механического) принципов стабилизации и разжижения дисперсных систем [5–8, 10, 15, 46].

Применительно к технологии БЦОБ корундового состава проведены исследования реологических свойств суспензий на основе высокодисперсных глиноземов, применяемых в качестве матричных систем для БЦОБ [11, 47], изучена взаимосвязь между этими свойствами суспензий и растекаемостью бетонных смесей на их основе.

В отличие от керамобетонов корундового состава [48, 49] за рубежом были разработаны и изучены БЦОБ аналогичного состава, в которых в отличие от ВКВС матричной системой служили суспензии, полученные на основе порошков высокодисперсного обожженного α -глинозема [47]. Принимая во внимание состав, технологию и свойства этих БЦОБ, их вполне обоснованно можно рассматривать как разновидность керамобетонов [7, 50]. Как и в случае керамобетонов, показано [11, 47], что реологические свойства смесей для получения БЦОБ этого состава определяются исходными реологическими характеристиками матричных систем. При этом были исследованы БЦОБ с полидисперсным заполнителем на основе электрокорунда, обеспечивающим его непрерывный зерновой состав в интер-

вале диаметра частиц 0,1–5,0 мм. В качестве матричного (вяжущего) компонента применяли две разновидности глинозема фирмы Alcoa: марок APC 3017 (99,69 % Al_2O_3 , $S_{\text{уд}}$ 1,50 м²/г) и А-1000 SG (99,75 % Al_2O_3 , $S_{\text{уд}}$ 10,08 м²/г). Согласно данным [11, 47] корундовые саморастекающиеся бетоны характеризовались непрерывным зерновым составом, который выбран, исходя из теоретической кривой по уравнению Андреасена при показателе степени $q = 0,21$. При проектировании состава принят впервые предложенный и развиваемый для огнеупорных бетонов объемный фазовый подход [50]. В соответствии с этим подходом суспензия высокодисперсного Al_2O_3 ($d < 44$ мкм) в бетонной смеси рассматривается как матрица, которая состоит (по объему) из 49,7 % глинозема марки А-1000 SG, 8,37 % глинозема марки APC 3017 и 42,16 % воды. Показатель C_V матричной (вяжущей) суспензии составляет 0,58, влажность 15,7 %, усредненное значение $S_{\text{уд}}$ 8,82 м²/г, полидисперсность частиц твердой фазы 0,05–50 мкм.

Суспензии получали методом суспендирования высокодисперсных порошков в дистиллированной воде. Вязкость разрушенной тиксотропной структуры (при $\dot{\epsilon} = 50 \text{ с}^{-1}$) суспензий с оптимальными параметрами составляла 500 МПа·с, ξ -потенциал 30 мВ. В соответствии с коллоидно-химическим принципом [13] для предельного разжижения и стабилизации матричной фазы (суспензии) вводили комплексные добавки раствора KNO_3 и лимонной кислоты. Оптимальные значения pH суспензий 8–10. Как

следует из реологических кривых, приведенных в публикации [47], суспензии характеризуются ярко выраженной тиксотропией. Значения предела текучести P_k матричных суспензий при их равной C_V определяются концентрацией добавки лимонной кислоты, pH и колеблются в пределах 2–60 Па.

Корундовые саморастекающиеся бетонные смеси на основе рассмотренных матричных суспензий готовили предварительным сухим перемешиванием всех компонентов и последующим интенсивным мокрым перемешиванием. Как известно, смешение наполненных систем с тиксотропной матрицей приводит к разжижению. В данном случае достигается разжижение системы по реологическому принципу. В составе бетонной смеси матричная суспензия с рассмотренными свойствами занимает объем 49,2 %, т. е. C_{V_3} составляет 50,8 %, что ниже, чем у саморастекающихся керамобетонных смесей [11, 47]. Содержание матричной (вяжущей) фазы (частиц с $d < 50$ мкм) 24 %, заполнителя 76 %. Требуемая для саморастекающихся бетонов текучесть достигается при влажности 4,47 %, что соответствует объемной доле твердой фазы в литейной системе $C_{V_n} = 85$ %. При рассмотренном соотношении матричной суспензии и заполнителя между его относительно крупными зернами обеспечивается условие создания прослойки вяжущего требуемой толщины для растекания бетонной смеси без применения вибрации. Важными факторами, препятствующими седиментационному расслоению бетонной смеси, являются достаточно высокий уровень вязкости матричной суспензии и тиксотропный характер ее течения.

Изучено [47] влияние реологических свойств исходных матричных суспензий на реотехнологические свойства бетонных смесей по оценке их растекаемости (метод растекаемости конуса). При этом растекаемость бетонных смесей исследована в зависимости как от динамического предела текучести P_k исходных матричных суспензий, так и от их $\eta_{\text{эф}}$ при $\dot{\epsilon} = 50 \text{ с}^{-1}$. Из рис. 13, а, следует, что существенное уменьшение текучести бетонных смесей отмечается в том случае, когда значение P_k матричных суспензий для их получения превышает 3,5 Па. Аналогичным образом на растекаемость бетонной смеси влияет вязкость матричной суспензии (см. рис. 13, б): существенное уменьшение растекаемости бетонных смесей отмечается в том случае, когда вязкость суспензии для их получения превышает 400 мПа·с.

Таким образом, в публикации [47] полностью подтвердился ранее сформулированный для керамобетонов тезис о том, что «реологические свойства бетонной смеси в первую очередь определяются реологическими свойствами ее вяжущей (матричной) фазы, представляющей собой

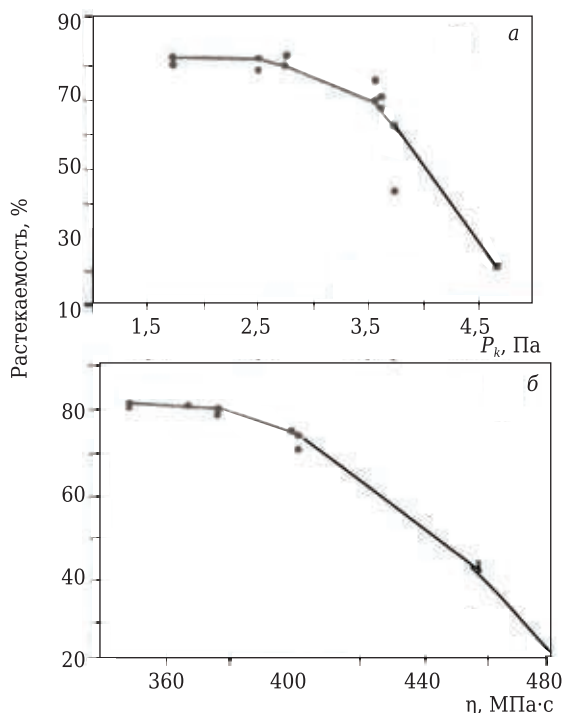


Рис. 13. Взаимосвязь растекаемости бетонных смесей с P_k (а) и η (б) матричных суспензий для их получения; значения η проанализированы при $\dot{\epsilon} = 51 \text{ с}^{-1}$

высококонцентрированную структурированную дисперсную систему» [5–8, 10, 34–36, 50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к технологии БЦОБ сформулирован актуальный принцип реотехнологического соответствия (принцип РТС). Согласно этому принципу процессы получения и применения ВКВС как матричных систем керамобетонов должны обеспечивать оптимальные режимы в соответствии с реологическими особенностями конкретных систем. Рассмотрены особенности поведения матричных систем БЦОБ как концентрированных дисперсных систем. С определяющим влиянием факторов критической и относительной концентрации суспензий предложено

уравнение концентрационной зависимости от их вязкости. Охарактеризовано влияние содержания зернистого заполнителя на реологические свойства литейных систем. Приведены данные по значительному влиянию факторов полидисперсности частиц твердой фазы и температуры на реологические свойства ВКВС с дилатантным характером течения. Эти факторы широко реализованы в промышленных технологиях производстве керамобетонов разных составов. Показано влияние дефлокуляции и стабилизации матричных систем на их реологические свойства, которые определяют реотехнологические свойства формовочных систем для получения БЦОБ.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 9. — С. 14–24.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskiy // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 11. — С. 39–48.
5. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 3. Very fine forms of silica as effective refractory concrete components / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 31–39.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 1. — С. 28–38.
7. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 4. Refractory concretes based on silica sol binders / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 150–158.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих. / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 3. — С. 20–29.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : РИО СПбГТИ (ТУ), 2001. — 174 с.
13. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Brailio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 671 с.
15. **Studart, A. R.** Rheological design of zero-cement self-flow castables / A. R. Studart, W. Zhong, V. C. Pandolfelli // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1999. — Vol. 78, № 6. — P. 65–72.
16. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation of refractory concretes. Rheological aspect of their technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1994. — Vol. 35, № 4. — P. 116–124.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Реотехнологический аспект технологии / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1994. — № 4. — С. 6–15.
18. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation of refractory concretes. Colloid-chemical aspect of their technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1994. — Vol. 35, № 1/2. — P. 6–14.
19. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Коллоидно-химический аспект технологии / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1994. — № 1. — С. 4–12.
20. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions. Stabilization. Rheological properties and the principle of rheotechnological correspondence / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1988. — Vol. 29, № 5/6. — P. 335–342.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Стабилизация. Реологические свойства и принцип реотехнологического соответствия / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1988. — № 6. — С. 6–13.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in the technology of ceramics and refractories. 5. Dilatancy, classification and

types of dilatant systems / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 1/2. — P. 54–61.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 5. Дилатансия, классификация и типы дилатантных систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 2. — С. 8–16.

17. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in the technology of ceramics and refractories. 6. Dilatant systems and factors determining their properties / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 3/4. — P. 131–142.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 6. Дилатантные системы и факторы, определяющие их свойства / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 2–14.

18. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 7. Polydispersity and dilatancy of HCBs of a mixed composition / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 11/12. — P. 415–418.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 7. Полидисперсность и дилатансия ВКВС смешанного состава / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 11. — С. 24–27.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 3. Thixotropy and classification of thixotropic systems / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 1. — P. 15–20.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 3. Тиксотропия и классификация тиксотропных систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 14–20.

20. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 4. Thixotropic systems and factors determining their properties / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 9/10. — P. 341–347.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 4. Тиксотропные системы и факторы, определяющие их свойства / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 10. — С. 9–16.

21. **Шнабель, М.** Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели / М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 119–126.

22. **Pivinskii, Yu. E.** On the thixotropy and dilatancy of ceramic suspensions of fused quartz / Yu. E. Pivinskii // Zh. Prikl. Khim. — 1972. — Vol. 45, № 9. — P. 1917–1922.

Пивинский, Ю. Е. О тиксотропии и дилатансии керамических суспензий из плавленного кварца / Ю. Е. Пивинский // Журнал прикладной химии. — 1972. — Т. 45, № 9. — С. 1917–1922.

23. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological properties of aqueous silica gel suspensions / Yu. E. Pivinskii // Kolloid. Zh. — 1973. — Vol. 35, № 2. — P. 289–295.

Пивинский, Ю. Е. Реологические свойства водных суспензий кремнезема / Ю. Е. Пивинский // Коллоидный журнал. — 1973. — Т. 35, № 2. — С. 289–295.

24. **Pivinskii, Yu. E.** Effect of temperature on the rheological behavior of disperse non-Newtonian systems / Yu. E. Pivinskii, N. N. Kruglitskii // Kolloid. Zh. — 1975. — Vol. 37, № 5. — P. 997–1001.

Пивинский, Ю. Е. О влиянии температуры на реологическое поведение неньютоновских дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский, Н. Н. Круглицкий // Коллоидный журнал. — 1975. — Т. 37, № 5. — С. 996–999.

25. **Kaplan, F. S.** Study of the effect of dispersion composition on the rheological properties of highly concentrated silica gel suspension / F. S. Kaplan, Yu. E. Pivinskii // Kolloidn. Zh. — 1992. — Vol. 54, № 4. — P. 73–79.

Каплан, Ф. С. Исследование влияния дисперсного состава на реологические свойства высококонцентрированных суспензий SiO₂ / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский // Коллоидный журнал. — 1992. — Т. 54, № 4. — С. 73–77.

26. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Металлургия, 1974. — 174 с.

27. **Zenk, R.** Rheologische eigenschaften von SiC-Spritzgießmassen / R. Zenk // Sprechsaal. — 1991. — Bd. 124, № 9. — S. 563–573.

28. **Овчинников, Л. Ф.** Виброреология / Л. Ф. Овчинников. — Киев: Наукова думка, 1983. — 271 с.

29. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1983. — 480 с.

30. **Балкевич, В. Л.** Реологические свойства керамических масс / В. Л. Балкевич, Ю. М. Мосин. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. — 68 с.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Зависимость технологических параметров ВКВС керамических и стекловых вяжущих суспензий сложного состава от природы твердой фазы / Ю. Е. Пивинский, В. И. Онищук, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 9. — С. 175–182.

32. **Pivinskii, Yu. E.** New population of refractory concretes. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 7/8. — P. 435–443.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 8. — С. 6–16.

33. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 30–40.

34. **Pivinskii, Yu. E.** Cast self-flow ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 401–404.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формовочных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 32–36.

35. **Skuratov, M. A.** Cast self-flow ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullit-silicon carbide ceramic castables / M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.

Скуратов, М. А. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокарбидкремниевых кера-

мобетонов / М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 1. — С. 25–31.

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

37. **Pivinskii, Yu. E.** Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — Part 1. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 43–48 ; Part 2. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 121–126.

Пивинский, Ю. Е. Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — Часть 1. — 2009. — № 1. — С. 32–38 ; Часть 2. — 2009. — № 3. — С. 34–40.

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

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

39. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS (bauxite electrocorundum, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

40. **Pivinskii, Yu. E.** A study and comparative assessment of the thinning effect in deflocculants. 1. Bauxite-based highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 45, № 5. — С. 343–352.

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

41. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — Part 1. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 419–423 ; Part 2. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

Пивинский, Ю. Е. Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — Часть 1. — 2011. — № 12. — С. 11–16 ; Часть 2. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

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

43. **Воларович, М. П.** Реологические свойства дисперсных систем / М. П. Воларович, Н. И. Малинин // Инженерно-физический журнал. — 1966. — Т. 10. — С. 804–812.

44. **Pileggi, R. G.** How mixing affects the rheology of refractory castables / R. G. Pileggi, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // *Am. Soc. Bull.* — Part 1. — 2001. — Vol. 80, № 6. — P. 27–31 ; Part 2. — 2001. — Vol. 80, № 7. — P. 38–42.

45. **Ishikawa, M.** Refractory castables / M. Ishikawa // *Taikabutsu Overseas.* — 1999. — Vol. 19, № 3. — P. 7–13.

46. **Пивинский, Ю. Е.** Синергетический эффект совместных добавок глины и комплексного органоминерального разжижителя (КОМР) в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 24–28.

47. **Studart, A. R.** Processing of zero-cement self-flow alumina castables / A. R. Studart, W. Zhong, R. G. Pileggi [et al.] // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1998. — Vol. 77, № 12. — P. 60–66.

48. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

49. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

50. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.

Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42. ■

Получено 07.03.21
© Ю. Е. Пивинский, 2021 г.