

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов*

Матричные системы многих видов бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) характеризуются определенным содержанием высокодисперсных компонентов кремнеземистого состава — кремнезелей, наночастиц SiO_2 (в ВКВС разного состава), а также дисперсного кремнезема («микросилики», или «микрокремнезема» — МК). Рассмотрена степень их дисперсности и гидратации (лиофильности), определяемая их удельной поверхностью. Показано, что дисперсионная среда ВКВС, содержащих SiO_2 , является относительно концентрированным кремнезольем. Наночастицы SiO_2 в ВКВС по своим гидрофильным и коллоидно-химическим характеристикам при сопоставимой дисперсности аналогичны обычным кремнезольям. Преимущество наночастиц SiO_2 в ВКВС по сравнению с кремнезольями состоит в том, что они характеризуются полидисперсностью (от 5–10 до 100 нм) и более чистым химическим составом. Кремнезоли, как правило, содержат 0,2–0,4 % Na_2O . По сравнению с БЦОБ на кремнезольном вяжущем преимущество применения ВКВС в качестве матричной системы керамобетонов состоит в том, что в ней в оптимальном соотношении присутствуют все компоненты — не только вяжущие в виде наночастиц и микрозаполнители (как аналог МК) в виде частиц 0,1–2,0 мкм, но и полидисперсные частицы (1–100 мкм) корундового или высокоглиноземистого состава.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), матричная система, ВКВС, кремнезоли, керамобетоны, связанная вода, наночастицы, микрокремнезем (МК), кварцевое стекло.

С точки зрения перспективы развития различных направлений в области создания технологий и производств неорганических материалов (БЦОБ в том числе) с использованием различных видов кремнезема SiO_2 весьма важным является то обстоятельство, что кремний после кислорода является вторым элементом в литосфере Земли. Вследствие высокой прочности связи Si–O (445 кДж/моль) земная кора более чем на 50 % состоит из кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, что предопределяет широкое применение этих материалов. С другой стороны, в отличие от традиционных областей применения SiO_2 за последнее десятилетие замечен интенсивный рост областей науки и техники, связанных с получением и применением различных коллоидных (нанодисперсных) и микрогетерогенных форм кремнезема с развитой поверхностью — зольей, гелей и порошков. Обобщающие

современные данные о нанокремнеземе приведены в монографиях [1, 2]. Технологические аспекты применения нанодисперсных кремнезёмов применительно к нанотехнологиям в области силикатного материаловедения рассмотрены в обзорах [3–6]. Следует отметить, что в настоящее время нанодисперсный SiO_2 является лидером мирового рынка наноматериалов [1, 2].

В литературе широко распространено понятие «коллоидный кремнезем», представленное в монографии Айлера [7] как стабильные дисперсии или золи, состоящие из дискретных аморфных частиц. Гидрозоли кремнезема — представители нанодисперсных оксидных систем, чрезвычайно широкое применение которых обусловлено полимерной природой частиц, присутствием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп. По степени значимости и уровню практической реализации технология получения кремнезольей или гидрозольей кремнезема является, по-видимому, наиболее ярким примером нанотехнологий в области неорганического материаловедения [1–5].

В настоящей статье рассмотрены аспекты применения различных видов высокодисперсного кремнезема для получения преимущественно БЦОБ. В настоящее время широкое применение находят БЦОБ на кремнезольном вяжущем [8–12], а также керамобетоны, получаемые на

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г.



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

основе ВКВС как кремнеземистых, так и композиционных составов, содержащих нанодисперсный SiO_2 [13–22].

В технологии получения как НЦОБ, так и БЦОБ на кремнезольном вяжущем в качестве эффективного компонента в состав матричной системы вводят высокодисперсный кремнезем, получивший название «микросилика» или «микрокремнезем» (МК) [8, 11, 23–26]. С экономической и экологической точки зрения в данном случае важен тот факт, что МК является отходом производства при получении кремния, ферросилиция и силикомарганца [24]. В мировой практике в производстве огнеупорных бетонов чаще всего применяют МК марки Elkem Microsilica, производимый в Норвегии. Содержание SiO_2 в нем составляет 96–97,5 %, $S_{\text{уд}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$ [24, 26].

ВКВС И ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ИХ КОЛЛОИДНОГО КОМПОНЕНТА (НАНОЧАСТИЦ)

Основные этапы развития исследований, разработки технологий и их промышленной реализации в области кварцевой керамики, ВКВС и керамобетонов рассмотрены в публикациях [13–18, 27–30]. При изучении реотехнологических и вяжущих свойств ВКВС на основе плавленного кварца, кварцевого песка, рядового (28 % Al_2O_3) и муллитокорундового шамота (76 % Al_2O_3), полученных мокрым измельчением, было установлено [31–33], что на их свойства значительно влияет содержание в исходной системе коллоидного компонента — тонкодисперсной фракции твердой фазы ВКВС, остающейся в дисперсионной среде после ультрацентрифугирования или длительного (до 100 сут) отстаивания разбавленных суспензий. Если верхний предел размеров частиц после ультрацентрифугирования не более 30 нм, то после отстаивания он составляет 100–200 нм. Как было показано [31], коллоидный компонент ВКВС имеет сложный состав, поскольку включает не только остатки основной твердой фазы, но и продукты намола мелющих тел или примеси, перешедшие в дисперсионную среду при растворении поверхности размалываемых частиц. Кроме того, для ВКВС кремнеземистого состава, полученных с применением корундовых или высокоглиноземистых мелющих тел и (или) футеровки, характерно одновременное формирование зольей SiO_2 и Al_2O_3 с малым периодом жизни, мгновенно вступающих в реакцию взаимодействия с выделением на поверхности кремнезема алюмокремниевой кислоты [32]. Концентрацию коллоидного компонента $C_{\text{к.к}}$ целесообразно выражать как абсолютной величиной $C_{\text{к.к}}$ (г/л) дисперсионной среды, так и приведенной концентрацией $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ (%) по отношению к общей массе твердой фазы ВКВС [31].

Проведены детальные исследования влияния $C_{\text{к.к}}$ (наночастиц размерами <30 нм) в базовой ВКВС на основе кварцевого песка, характеризующейся $C_V = 0,73$ и содержащей 0,74 % коллоидного компонента, на свойства отливок, полученных методом шликерного литья [31]. При этом изучали следующие характеристики: пористость $P_{\text{отл}}$ и предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ высушенных отливок, их поровую структуру (средний радиус пор r), а также потери массы при прокаливании $m_{\text{п}}$ после сушки. Для расширения интервала содержания $C_{\text{к.к}}$ на основе базовой (исходной) ВКВС были подготовлены ее обогащенный и обедненный по $C_{\text{к.к}}$ варианты.

Из рис. 1 следует, что снижение $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ от 0,74 (исходное значение) до 0,30 % сопровождается более чем двукратным снижением прочности. Между тем трехкратное увеличение $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ от 0,74 до 2,22 % приводит только к незначительному (~25 %) росту $\sigma_{\text{изг}}$. При минимальном значении $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ (0,01 %) по сравнению с максимальным значением $\sigma_{\text{изг}}$ снижается в 50 раз. Содержание $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ существенно влияет на пористость отливки: чем выше $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$, тем ниже $P_{\text{отл}}$. С увеличением $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ существенно уменьшается r и увеличивается $m_{\text{п}}$. Установлено, что аналогичная зависимость изученных свойств наблюдается и в том случае, если за показатель $C_{\text{к.к}}^{\text{пр}}$ принимать концентрацию частиц размерами до 50 и даже 100 нм. В этом случае для исходной ВКВС содержание наночастиц увеличивалось до 1,25 и 1,80 % соответственно.

Исходя из приведенных данных [30–34], сделано предположение, что дисперсионная среда ВКВС кремнеземистого состава (кварцевого стекла, плавленного кварца, кварцевого песка), полученных мокрым измельчением при температуре 80–90 °С, может считаться относительно концентрированным кремнезольем. Отличие последнего от обычных кремнезольей, получаемых жидкофазной конденсацией [1, 2], заключается в том, что он состоит из частиц, образовавшихся за счет как механохимического диспергиро-

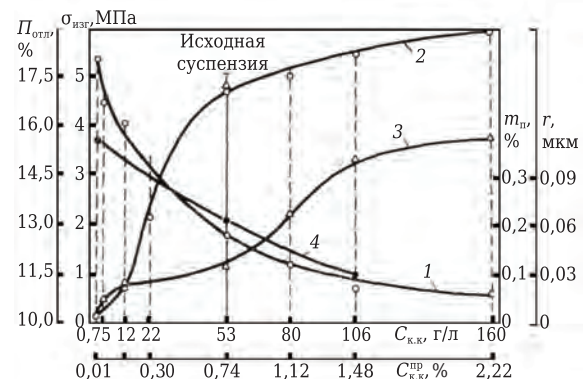


Рис. 1. Влияние $C_{\text{к.к.}}$ и $C_{\text{к.к.}}^{\text{пр}}$ в исходной ВКВС кварцевого песка ($C_V = 0,73$) на $P_{\text{отл}}$ (1), $\sigma_{\text{изг}}$ (2), $m_{\text{п}}$ (3) и r (4) отливок на ее основе

вания, так и конденсации растворимых форм кремнезема (<30 нм). Из данных [30–34] следует, что коллоидный компонент на основе кварцевого песка как по дисперсности, так и по вязущим свойствам является аналогом коллоидного кремнезоля. Например, массовая доля коллоидного компонента в дисперсионной среде ВКВС плавленного кварца с C_V 75 % составляет от 20 до 30 %, что сопоставимо с некоторыми видами промышленных кремнезелей [1, 2, 8]. Так, согласно табличным данным [8, с. 35], у кремнезелей с размерами частиц от 4 до 75 нм концентрация SiO_2 находится в пределах 15–50 %.

Следует отметить, что в процессе стабилизации ВКВС кремнеземистых или алюмосиликатных составов механическим гравитационным перемешиванием в них существенно возрастает $C_{к.к.}$, особенно в тех случаях, когда процесс осуществляется в щелочной области pH [14, 15]. Это может свидетельствовать о том, что данный эффект, обусловленный дополнительным поверхностным растворением частиц твердой фазы, ускоряется в щелочных средах [3, 14, 15]. При стабилизации ВКВС с исходной температурой 60–70 °C происходит поликонденсация кремниевой кислоты. Этот процесс, как известно [1, с. 187], существенно ускоряется в интервале 60–90 °C при перемешивании. Стабилизация ВКВС при перемешивании сопровождается резким уменьшением вязкости суспензий, а также значительным снижением пористости и ростом прочности отливок, полученных из стабилизированных ВКВС. При этом следует отметить, что максимальный эффект как увеличения $C_{к.к.}$ (в 1,5 раза), так и снижения пористости (от 22 до 14,5 %) или повышения $\sigma_{изг}$ (от 4,4 до 7,8 МПа) отмечен у ВКВС муллитокорундового состава, содержащей 76,0 % Al_2O_3 и 19,5 % SiO_2 (см. рис. 5 статьи [32]). Можно предположить, что такой существенный эффект процесса стабилизации объясняется следующим. Образовавшиеся при стабилизации кремниевые или алюмокремниевые кислоты в процессе сушки полимеризуются до размера частиц 3–10 нм. Эти наночастицы «упаковываются» в зазорах измельченных частиц размерами 30–100 нм, что снижает пористость и повышает прочность материала. Кроме того, мельчайшие наночастицы в ВКВС характеризуются своеобразным «смазывающим» действием, способствующим уплотнению системы в процессе структурообразования [14, 15].

Весьма важным с технологической точки зрения является тот факт, что частицы твердой фазы ВКВС имеют высокую степень полидисперсности. Это является необходимым условием для достижения повышенной C_V (до 70–83 %) различных материалов [14, 28]. В промышленных условиях для получения повышенной полидисперсности ВКВС как кремнеземистых, так и высокоглиноземистых составов реализован

технологический процесс мокрого измельчения, предусматривающий введение в состав загрузки 10–15 % «затравочной» суспензии плавленного кварца или слива — отходов центробежного формования кварцевых огнеупоров [14–22, 28]. Преимущественно из этой части загрузки при «вторичном» их измельчении формируется или нарабатывается оптимальное содержание частиц коллоидной дисперсности. Их положительное влияние при мокром измельчении состоит в ускорении процесса за счет «смазывающего» эффекта [19, 20]. Применительно к высокоглиноземистым ВКВС [19–22], содержащим наночастицы как SiO_2 , так и Al_2O_3 [17], важными являются протекающие в них процессы кислотно-основного взаимодействия [14, 15]. Известно, что подобные реакции между твердой и жидкой фазами происходят на поверхности их раздела, поэтому определяющим в этом процессе является не только объемное соотношение компонентов, но и размер межфазной поверхности. Даже относительно низкое содержание наночастиц SiO_2 в этих системах благодаря высокой удельной поверхности переводит их по классификации, приведенной в статье [16], из кислотно-амфотерных групп ВКВС в кислые. Этот процесс сопровождается значительным улучшением реотехнологических свойств ВКВС.

ДИСПЕРСНОСТЬ И ГИДРОФИЛЬНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА

Рассматриваемые в статье высокодисперсные виды кремнезема для их применения в технологии БЦОБ с точки зрения коллоидной химии характеризуются как лиофильные золи — термодинамически равновесные дисперсные системы, которые не требуют стабилизации [1–4]. Принято считать, что частицы гидрозоля кремнезема по своему строению подобны глобулам водорастворимых полимеров. Из-за высокой лиофильности граница между внутренним поверхностным слоем частицы и его внешней частью размыта. Как следует из рис. 2, мицелла гидрозоля включает ядро, слой потенциалопределяющих ионов $[SiO_3]^{2-}$ и примыкающий к ним слой наиболее прочно удерживаемых противоионов $(n - x)H^+$, рядом с которым располагается диффузный слой, содержащий остальные противоионы $2xH^+$.

Таким образом, мицелла состоит из ядра и ионогенной части, образованной двумя ионными слоями — адсорбционным и диффузным. Из рассмотренной схемы очевидно, что гидрозоли кремнезема являются высоколиофилизированными дисперсными системами. Их агрегативная устойчивость в кислой области определяется преимущественно гидрофильностью поверхности SiO_2 , способной к образованию водородных связей, которые определяют появление граничных по-

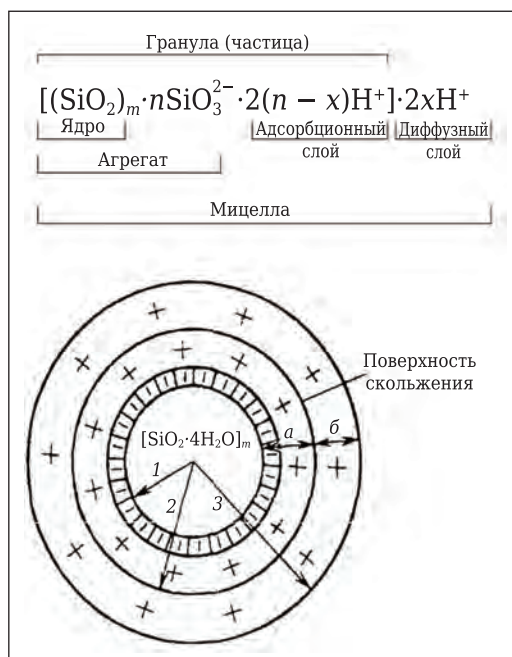


Рис. 2. Схема строения мицеллы кремнезоля: «-» — потенциалопределяющие ионы $[\text{SiO}_3]^{2-}$; «+» — противоионы H^+ ; m — число молекул $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в ядре; a — адсорбционный слой; b — диффузный слой противоионов; 1 — ядро; 2 — коллоидная частица; 3 — мицелла

лимолекулярных гидратных слоев. Согласно [1, с. 253] толщина гидратного слоя, состоящего из молекул, связанных водородными связями с поверхностью частиц, составляет 3–10 нм. Наличие этого слоя приводит к проявлению сил взаимодействия между частицами при условии перекрытия поверхностных слоев. Эти силы, называемые структурными, обеспечивают существование структурной составляющей расклинивающего давления. Следует отметить, что наночастицы SiO_2 в ВКВС кремнеземистого состава характеризуются аналогичным строением [3–5].

Известно, что не только наночастицы, но и все частицы твердой фазы ВКВС стабилизируются благодаря присутствию двойных или адсорбционно-сольватных слоев, которые увеличивают «кажущийся», или эффективный, диаметр частиц. Если для средних или крупных частиц этот эффект незначителен, то для наночастиц он весьма ощутим. По оценкам автора настоящей статьи, толщина гидратных слоев как кремнезоль, так и наночастиц в ВКВС составляет 2–3 нм. Известно [34, с. 112], что связанная вода согласно энергетическому критерию удерживается в системе за счет химических и физико-химических сил, действующих со стороны поверхностных частиц. За счет этих сил изменяются подвижность и свойства воды по сравнению со свободной водой в объеме. С технологической точки зрения при рассмотрении гидратированной структуры наночастиц всю связанную воду удобно подразделять на физически и химически связанную (рис. 3). Между

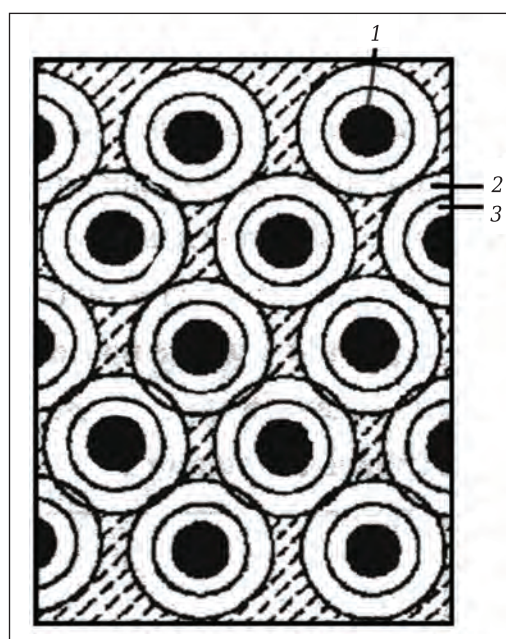


Рис. 3. Структура гидратированных наночастиц: 1 — наночастица; 2 — физически связанная вода; 3 — химически связанная вода

тем все категории связанной воды в процессе получения материалов должны быть удалены на различных технологических стадиях. Если физически связанная вода удаляется при сушке (100–110 °C), то дегидратация химически связанной воды происходит вплоть до высоких температур (1000–1100 °C).

При исследовании коллоидного компонента, выделенного упариванием фугата из ВКВС кварцевого песка установлено, что его $S_{уд} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$, а m_n предварительно высушенной при 110 °C пробы достигает 12 %. Вычисленный по этим величинам среднестатистический диаметр наночастиц составил 9,5 нм [31]. Расчеты, выполненные на основании этих данных, позволили сделать важный вывод: во всех случаях 1 м^2 поверхности нанодисперсного SiO_2 связывает примерно 0,45 мг жидкости, что соответствует толщине слоя химически связанной жидкости около 0,5 нм (два молекулярных слоя) [31]. Толщина слоя физически связанной жидкости, удаляемой при сушке, предположительно составляет 1–2,5 нм, т. е. суммарная толщина слоя составляет от 1,5 до 3,0 нм. С учетом этих данных представляется возможным ориентировочно оценить массовую долю физически и химически связанной воды в зависимости от дисперсности или удельной поверхности наночастиц кремнезоль (рис. 4, 5).

Из рис. 4 следует, что в интервале размеров наночастиц кремнезоля от 5 до 75 нм их $S_{уд}$ находится в пределах 500–50 $\text{м}^2/\text{г}$. Исходя из предположения, что 1 м^2 поверхности кремнезоля связывает 0,45 мг химически связанной воды,

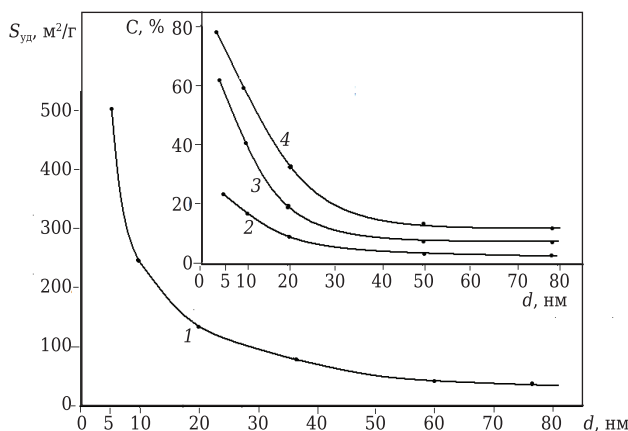


Рис. 4. Влияние среднего размера частиц кремнезоль d на $S_{уд}$ (1), массовое содержание C химически связанной воды в расчете на 1 м² поверхности (2) и суммарное содержание физически и химически связанной воды на 1 м² поверхности при толщине гидратной пленки 1,5 (3) и 2,5 нм (4)

очевидно, что в принятом интервале размеров частиц масса связанной воды на 1 г кремнезоля увеличивается от 2 до 22,5 % для частиц кремнезоля размерами 75 и 5 нм соответственно (см. рис. 4, кривая 2). Кроме указанной категории химически связанной воды, как это следует из рис. 3, частицы окружены также пленкой физически связанной воды толщиной 1–2 нм. При этом кривая 3 (см. рис. 4) соответствует предположению, что общая толщина пленки составляет 1,5 нм (0,5 нм химически и 1,0 нм физически связанная вода), а кривая 4 — общей толщине пленки 2,5 нм (0,5+2,0 нм). Причем, судя по ходу кривых 3 и 4, доля связанной воды резко увеличивается по мере уменьшения диаметра частиц.

ДИСПЕРСНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ГИДРАТАЦИИ НАНОКРЕМНЕЗЕМА КАК ВАЖНЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

По оценкам автора настоящей статьи, толщина гидратных слоев кремнезоль не превышает 3 нм. Исходя из этого на рис. 5 показана зависимость отношения эффективного объема частиц V_2 (с учетом объема гидратной оболочки) к истинному (негидратированному) объему частиц золя V_1 . Из рис. 5, а следует, что по мере уменьшения d V_2/V_1 резко увеличивается. Так, если для частиц с $d = 100$ нм (0,1 мкм) их эффективный объем превышает истинный на 19 % ($V_2/V_1 = 1,19$), то для частиц с $d = 5$ нм он возрастает более чем в 10 раз. Если для частиц с $d = 1$ мкм объем гидратированного слоя составляет около 2 % (см. рис. 5, б), то для частиц среднего и крупного размеров он занимает ничтожную долю. Вследствие гидратируемости эффективная, или кажущаяся, плотность наночастиц существенно изменяется. Даже с учетом повышения плотности связанной воды (для нее принимали значе-

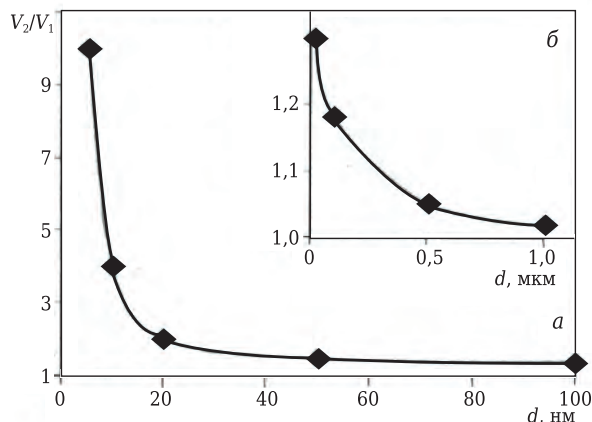


Рис. 5. Зависимость отношения V_1/V_2 для частиц аморфного кремнезема диаметром d 5–100 нм (а) и 0,1–1 мкм (б)

ние 1,20 г/см³) расчетные значения плотности золь аморфного кремнезема (2,20 г/см³) составили для частиц диаметром 0,5 мкм 2,16, 100 нм 2,04, 50 нм 1,91 и 10 нм 1,44 г/см³ соответственно. По мере снижения кажущейся плотности частиц уменьшается разница в ее показателях для гидратированной частицы и воды (один из факторов скорости осаждения по Стоксу). Так, для частиц с $d = 10$ нм эта разница уменьшается почти в 3 раза (от 1,2 до 0,44 г/см³), что свидетельствует о невозможности применения метода седиментации для анализа наночастиц SiO_2 [4].

С учетом изложенного фактор дисперсности, определяемый степенью гидратации, во многом является важнейшим для коллоидно-химических и технологических характеристик применяемых в производстве кремнезоль. Это подтверждается данными рис. 6, приведенного в публикации [7]. Из рис. 6 видно, что на предельно достижимые концентрации стабилизированных водных кремнезоль влияет в основном дисперсность (диаметр) частиц. Так, при увеличении d от 10 до 50 нм объемная доля кремнезоля повышается от 12 до 45 % (см. рис. 6, кривая 3). Это обусловлено тем, что по мере снижения d пропорционально увеличивается доля связанной дисперсионной среды. Это сопровождается повышением эффективного объема твердой фазы в системе и значительным ростом ее вязкости (снижением текучести). Например, если допустить, что размер гидратного слоя частиц любых размеров кремнезоль постоянен и составляет 2,5 нм, то с его учетом исходный диаметр, например, $d = 10$ нм увеличивается до 15 нм, а исходный диаметр $d = 50$ нм — до 55 нм. Однако если эффективный объем золя (с учетом связанной воды) в первом случае повышается в 3,7 раза, то во втором — только в 1,33 раза. Исходя из этого можно предположить, что эффективный объем твердой фазы для всех показанных на рис. 6 кремнезоль сопоставим несмотря на

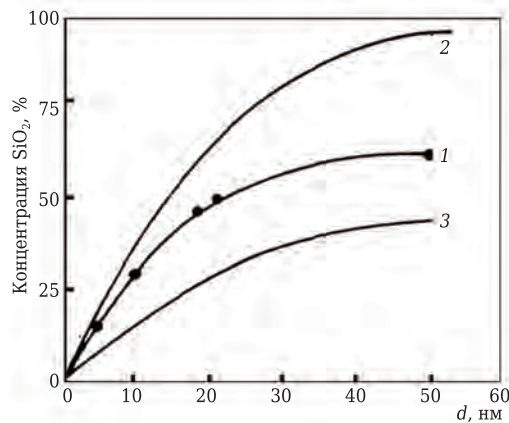


Рис. 6. Зависимость максимальной концентрации стабилизированных водных золь кремнезема от размера частиц d при pH 9,5: 1 — концентрация, мас. %; 2 — концентрация, г/100 мл; 3 — объемная доля SiO_2 ($\times 100$)

большую разницу показателей их C_v . И поэтому несмотря на то, что реальная C_v находится в широких пределах, показатели их эффективного объема с содержанием твердой фазы, по всей видимости, сопоставимы и по ориентировочным данным находятся в пределах 50–60 %. Как следует из рис. 6, аналогичный характер зависимости отмечается и для массовой концентрации кремнезоль (кривые 1, 2). Так, при увеличении d от 5 до 50 нм она увеличивается от 12 до 60 % (кривая 1). Из рис. 5 и 6 очевидно, что по мере уменьшения диаметра наночастиц существенно увеличивается их усадка как в процессе сушки, так и после термообработки.

С учетом изложенного одна из проблем, связанных с применением кремнезоль, особенно с повышенной дисперсностью, состоит в сохранении целостности или сплошности пленки при высыхании (превращение золь в высушенный гель). Вследствие значительных усадочных напряжений в высушенном геле могут образовываться трещины. Исходя из влияния дисперсности кремнезоль на их показатели связанной воды, которая удаляется в процессе как сушки, так и термообработки, становится очевидной проблема усадки бетонов при их применении. Так, в статье [35] отмечается, что «при использовании кремнезоль в огнеупорных бетонах возникла проблема их высокой усадки, в результате чего возникали высокие тепловые напряжения» и т. д. Для исключения или уменьшения усадочных напряжений в подобных случаях согласно [7, с. 505] целесообразно применять полидисперсные кремнезоли. При использовании кремнезоль полидисперсного состава (100, 22 и 7–10 нм) дефекты при сушке не отмечаются благодаря тому, что в высушенном геле промежутки между крупными частицами заполняются более мелкими, что существенно уменьшает возникающие при сушке напряжения (рис. 7).

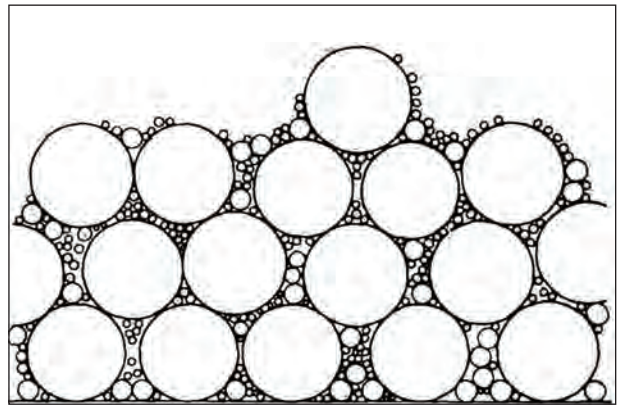


Рис. 7. Схема формирования прочного геля из полидисперсных частиц кремнезоля

В связи с изложенным следует отметить, что в рассматриваемом аспекте частицы коллоидного компонента в ВКВС по сравнению с практически монодисперсными кремнезолями отличаются тем преимуществом, что характеризуются высокой степенью полидисперсности [5, 6]. В процессе структурообразования это позволяет исключить усадочные напряжения и создавать низкоусадочные или даже безусадочные структуры, которые близки к схематически показанным на рис. 7.

Важность дисперсности и степени гидратации частиц кремнезоль при их применении в качестве вяжущего в технологии БЦОБ представлена в статье [11]; в ней описан выбор оптимальных характеристик промышленных видов кремнезоль для получения БЦОБ на этом виде связки. В статье [11] представлены также высокоглиноземистые огнеупорные бетоны, состоящие из 66,5 % полифракционного табулярного глинозема фирмы Алматис и 28,5 % реактивного глинозема двух типов, 5 % МК Elkem и 5 % (по влажному) кремнезоль пяти разных производителей. Кремнезоли характеризовались различной массовой концентрацией (от 30 до 50 %) и средним диаметром частиц от 8 до 80 нм. По аналогии с ранее рассмотренными данными (см. рис. 6) по мере увеличения диаметра частиц от 8 до 80 нм концентрация кремнезоль повышалась от 30 до 50 %. Поэтому для поддержания равного значения влажности формовочной смеси (4,8 %) количество дополнительно вводимой в нее воды изменялось от 1,3 % ($d = 8,0$ нм, $C = 30$ %) до 2,3 % ($d = 80$ нм, $C = 50$ %). В связи с этим реальное содержание «твердого» кремнезоля в смеси (без жидкости) колебалось от 1,5 до 2,5 %. В результате изучения текучести или растекаемости бетонных смесей равной влажности (4,8 %) установлено, что максимальный показатель саморастекающихся масс отмечается у составов с

кремнеземом минимальной дисперсности (80 нм) при концентрации 40 и 50 %.

Весьма важным при этом является то обстоятельство, что дисперсность и концентрация кремнезема значительно влияют на пористость образцов после сушки и обжига. При этом характерна закономерность: чем ниже дисперсность, тем меньше пористость бетонов. Так, у бетонов на кремнеземе с $d = 80$ нм ($C = 50$ %) она составляет 10 %, а с $d = 8$ нм ($C = 30$ %) 14,7 %. После обжига при 1500 °С минимальное значение пористости (6,6 %) отмечается также у образцов с кремнеземом минимальной дисперсности (80 нм). По всей видимости, благодаря этому высокотемпературная прочность при изгибе (при 1450 °С) образцов на кремнеземе с $d = 80$ нм в 1,5 раза выше, чем у образцов на кремнеземе с $d = 14$ нм. Следует отметить, что и авторы статьи [10] использовали кремнезоль с размерами частиц 70–90 нм. Таким образом, оптимальными для БЦОБ являются относительно крупнодисперсные кремнезолы с пониженной степенью гидратации.

МК КАК МИКРОЗАПОЛНИТЕЛЬ В МАТРИЧНЫХ СИСТЕМАХ БЦОБ

Известно, что в технологии как НЦОБ, так и СНЦОБ высокоглиноземистых составов повсеместно используют добавки МК [23–26]. Благодаря их введению достигаются несколько эффектов: улучшаются реотехнологические свойства исходных формовочных систем с понижением их водопотребности; за счет взаимодействия СаО как компонента ВГЦ образуется гидросиликат кальция, способствующий формированию мелкопористой структуры; за счет высокотемпературного взаимодействия с высокодисперсным Al_2O_3 образуется муллит, что улучшает термомеханические свойства бетона и обеспечивает его объемпостоянство [23–25]. Если первоначально добавки МК практиковались преимущественно в технологии получения НЦОБ, то в последующем весьма часто их начали применять при получении БЦОБ на кремнезольном вяжущем [10–12]. И в том, и в другом случае добавка МК оказывает полифункциональный эффект, состоящий в улучшении как реотехнологических свойств исходных формовочных систем, так и свойств огнеупорных бетонов, полученных с этой добавкой. Известно, что размер частиц в матричных системах НЦОБ (реактивный глинозем, ВГЦ) значительно крупнее, чем у МК. В этом случае вводимые частицы МК являются своеобразным микрозаполнителем. При смешивании (сuspension) они упаковываются в зазорах между относительно крупными частицами матричной системы, что сопровождается вытеснением части дисперсионной среды [5].

Таким образом, за счет введения микрозаполнителя — МК представляется возможным

уменьшить или вязкость формовочной системы при равных значениях влажности, или влажность при сохранении той же вязкости, что и системы без добавки. Применительно к БЦОБ на кремнезольном вяжущем добавки МК в шкале дисперсности компонентов занимают среднее положение между частицами кремнезоля (<0,1 мкм) и реактивными разновидностями используемого реактивного глинозема и тем самым способствуют как улучшению реологических свойств формовочных систем, так и снижению пористости бетона. Введение 3–5 % МК в состав огнеупорных бетонов высокоглиноземистого и корундового составов способствует их относительно низкотемпературному упрочнению вследствие муллитобразования при пониженных температурах [25]. В технологии получения как цементных, так и бescементных огнеупорных бетонов, связанной с введением в состав формовочных систем высокодисперсных порошков (типа МК), особое внимание уделяют 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 [15, 36].

В технологии производства ВКВС и керамобетонов корундовых, муллитовых и высокоглиноземистых составов рассмотренный эффект введения МК реализован не только по принципиально новой, но и по более эффективной технологии [37]. Первоначально в ВКВС муллитового или высокоглиноземистого (бокситового) состава вводили оптимальное количество (10–12 %) высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) посредством «слива» — отходов производства сталеразливочных огнеупоров, изготовленных методом центробежного литья [28]. В последующем «наработка» ВДКС с более высокой степенью дисперсности осуществлялась непосредственно при мокром помоле ВКВС боксита за счет эффекта селективного измельчения [14, 37]. Поэтому вводимое кварцевое стекло (10 %) на конечной стадии помола сосредотачивалось в самых тонких фракциях (до 0,5–2,0 мкм). Значительная часть ВДКС при этом имела размер наночастиц (<0,1 мкм). Таким образом, в процессе совместного мокрого измельчения формируется система, заменяющая по дисперсности как кремнезоль (<100 нм), так и МК (1–3 мкм) в БЦОБ на кремнезольных связках с МК. В отличие от МК, характеризующегося, как правило, повышенным содержанием примесей и низкой полидисперсностью, частицы ВДКС, полученные совместным помолом, характеризуются как повышенным содержанием SiO_2 (до 99 %), так и значительной полидисперсностью.

Таким образом, присутствие в ВКВС оптимального содержания как наночастиц (<100 нм),

так и ультрадисперсных частиц размерами 0,1–2,0 мкм (как аналога МК), нарабатываемых в процессе совместного мокрого измельчения, определяет их повышенную полидисперсность. По сравнению с матричными системами БЦОБ на кремнезольном вяжущем, содержащем МК, это определяет пониженную вязкость ВКВС при сравнимых концентрациях. Вследствие этого, как показано в публикациях [14, 15], для высокоглиноземистых ВКВС с оптимальным содержанием ВДКС достижимы значения $C_v = 0,71 \div 0,73$ (пористость отливок из смешанных ВКВС снижается до 13,5–16,0 %). Кроме того, за счет этих факторов при структурообразовании матричной системы из ВКВС формируется более тонкопористая структура. Повышенная степень полидисперсности ВДКС по сравнению с МК обеспечивает как пониженную температуру начала процесса мулитообразования в высокоглиноземистых системах, так и более низкотемпературное упрочнение материала [15, 19–22].

Если высокодисперсные частицы ВДКС в составе ВКВС характеризуются содержанием SiO_2 до 99 % и незначительным количеством (до 0,3 %) нежелательных примесей (Fe_2O_3 , Na_2O и др.), то применяемый в технологии огнеупорных бетонов МК отличается суммарным содержанием стеклообразующих щелочных оксидов Na, K, Mg и Ca от 0,5 до 4 % [26]. В связи с этим присутствие щелочных примесей как в кремнезоль, так и в МК ухудшает термомеханические свойства бетонов. Это предположение основывается на известных экспериментальных данных о влиянии чистоты МК на высокотемпературную прочность СНЦОБ [26], согласно которым высокотемпературный (1400 °C) предел прочности при изгибе бетонов, содержащих в матричной системе 5 % МК с 98, 95 и 92 % SiO_2 , составляет 8,2, 4,0 и 3,4 МПа соответственно.

С учетом установленной эффективности добавок ВДКС в последующих исследованиях [38, 39] была поставлена аналогичная задача применительно к использованию для этой цели высокодисперсного кварца (кварцевого песка), как более распространенного и дешевого материала. На основе прежних исследований [40, 41] были установлены вяжущие свойства ВКВС на основе кварцевого песка. Авторы статей [38, 39] методом мокрого измельчения в промышленной мельнице с высокоглиноземистой футеровкой и такими же мелющими телами получали высокодисперсные ($d_{\text{max}} = 50 \div 63$ мкм) суспензии на основе обогащенного кварцевого песка (раменский концентрат), содержащего 99,3–99,5 % SiO_2 и 0,25–0,4 % Al_2O_3 и используемого на Первоуральском динасовом заводе для получения плавного кварца [28]. С применением полученной высокодисперсной суспензии кварцевого песка (ВДКП) в аналогичных мельницах совмест-

ным мокрым измельчением с одностадийной загрузкой материалов получены ВКВС композиционного состава (боксит + 15 % ВДКП). При этом дисперсность и зерновое распределение частиц твердой фазы суспензий, содержащих ВДКП, были такие же, как у суспензий с 10–12 % ВДКС [17]. В результате изучения свойств материалов, полученных на основе этих ВКВС композиционного состава после обжига в широком интервале температур, было установлено, что они аналогичны материалам, полученным с применением ВДКС. Вяжущие свойства коллоидного компонента суспензий кварцевого песка и плавного кварца аналогичны. Известно [42], что в процессе тонкого измельчения кварца на поверхности высокодисперсных частиц происходит их аморфизация, что уподобляет их свойства свойствам частиц плавного кварца.

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВОВ БЦОБ НА КРЕМНЕЗОЛЬНОЙ СВЯЗКЕ С ВКВС И КЕРАМОБЕТОНАМИ

Обширная информация о составах и свойствах БЦОБ на кремнезольной связке приведена в публикациях бразильских ученых [8, 10–12, 43]. В статье [10] указано, что при получении БЦОБ корундового состава концентрация исходного кремнезоль составляла 40 мас. %, что соответствует объемной концентрации 25 %. На рис. 4 статьи [10] схематически показаны составные компоненты БЦОБ корундового состава с показателями их дисперсности и содержанием. Из рис. 4 следует, что уровень дисперсности матричной системы ограничивается интервалом размера частиц 0,07–100 мкм, а заполнителя — интервалом 100–5000 мкм. При этом в состав матричной системы входят пять компонентов: кремнезоль с размерами частиц 0,07–0,09 мкм, полидисперсный МК (0,2–2,0 мкм), а основная часть (>90 %) матричной системы (от 1–2 до 100 мкм) представлена тремя компонентами Al_2O_3 производства Almatiss разной дисперсности, характеризуемой средним размером частиц 5, 11 и 80 мкм. Кроме того, в состав бетонной смеси дополнительно вводится коагулирующая добавка MgO, характеризующаяся медианным диаметром частиц $d_m = 15$ мкм и тоже входящая в состав матричной системы. Корундовый заполнитель в БЦОБ представлен двумя фракциями с преимущественным размером частиц 0,5 и 5,0 мм. Из приведенных данных следует, что матричная система данного БЦОБ состоит из пяти различных компонентов. При этом первый и второй из них характеризуются преимущественно кремнеземистым составом, а остальные — корундовым. Аналогичными составами характеризуются и другие БЦОБ на кремнезольной связке [8, 10, 12].

Из сопоставления рассмотренных данных по БЦОБ на кремнезольных связках с аналогич-

ными по составу высокоглиноземистыми или корундовыми керамобетонами [14–17] можно сделать ряд важных выводов. Если матричная система БЦОБ на кремнезольных связках представлена пятью различными по составу и дисперсности компонентами, то для аналогичных керамобетонов она состоит только из ВКВС композиционного состава (Al_2O_3 + ВДКС). При этом она отличается оптимальными характеристиками как химического состава, так и дисперсности или зерновым распределением частиц. И по этим характеристикам она эквивалентна или превосходит аналогичные характеристики матричной системы бетонов на кремнезольных связках. В отличие от БЦОБ на кремнезольном вяжущем, в которых SiO_2 представлен как нанодисперсным кремнеземом (2–4 %), так и МК, в керамобетонах с применением полидисперсных ВКВС композиционного состава SiO_2 представлен ВДКС с широким интервалом дисперсности — от 5–10 нм до 5 мкм. Основной компонент ВКВС как матричной системы керамобетонов (корунд, боксит, высокоглиноземистый шамот или их смеси) характеризуется преимущественным размером частиц от 2–3 до 100 мкм. При этом некоторая доля Al_2O_3 содержится и в наночастицах [17]. Преимущество наночастиц SiO_2 в ВКВС по сравнению с кремнеземом состоит в том, что они характеризуются полидисперсностью (от 5–10 до 100 нм) и более чистым химическим составом. Кремнезоль, как правило, содержат 0,2–0,4 % Na_2O [1, 2].

Рассмотренные преимущества ВКВС как матричных систем корундовых или высокоглиноземистых БЦОБ можно проиллюстрировать следующим практическим примером. Как отмечено в статье [44], при получении корундовых керамобетонов с применением ВКВС композиционного состава влажность формовочных систем при получении вибролитых и саморастекающихся керамобетонов составила 3,8 и 4,2 % соответственно. При этом корундовый наполнитель (71 %) характеризовался

открытой пористостью 4–5 %, в результате чего было необходимо некоторое превышение влажности смеси (примерно на 0,5 %). При получении же БЦОБ на кремнезольной связке влажность смеси обычно находится в пределах 4,5–5 % [8–12, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы высокодисперсные виды кремнезема, входящие в состав матричных систем БЦОБ. В качестве определяющего технологического фактора рассмотрена степень их дисперсности и гидратации. Для БЦОБ на кремнезольной связке оптимальны кремнеземы пониженной дисперсности (70–90 нм). По сравнению не только с НЦОБ, но и с БЦОБ на кремнезольном вяжущем значительное преимущество применения ВКВС в качестве матричной системы керамобетонов состоит в том, что в ней в оптимальном соотношении присутствуют все компоненты (и вяжущие в виде наночастиц, и микрозаполнитель в виде частиц размерами 0,5–2,0 мкм). При этом ВКВС уже в процессе мокрого измельчения и стабилизации приобретает требуемые реологические свойства, что исключает введение высокодисперсных порошков и различных добавок на стадии смешивания с заполнителем. Нанодисперсные аморфные частицы ВДКС, полученные мокрым измельчением и механохимическим активированием, по своей лиофильности и коллоидно-химическим свойствам не отличаются от кремнезоль аналогичной дисперсности. Их основное преимущество не только полидисперсный состав и повышенная чистота, но и значительно меньшая стоимость. По сравнению с применяемыми для БЦОБ ультрадисперсными порошками МК (0,1–2,0 мкм) аналогичные по дисперсности частицы ВКВС характеризуются существенно меньшим содержанием примесей, ухудшающих термомеханические свойства огнеупоров.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Шабанова, Н. А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов : уч. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. — М. : Академкнига, 2006. — 309 с.
2. **Шабанова, Н. А.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. — М. : Академкнига, 2004. — 208 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 44–55.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области

силикатного материаловедения. Ч. 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 28–38.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 2 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 435–443.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области сили-

катного материаловедения. Ч. 4 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 2. — С. 45–55.

Pivinskii, Yu. E. Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 4 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 67–77.

7. **Айлер, Р.** Химия кремнезема / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлёва ; под ред. В. П. Прянишникова. — М. : Мир, 1982. — 416 с.

8. **Banerjee, S.** Monolithic refractories : a comprehensive handbook. World Scientific / S. Banerjee. — Westerville, OH, USA : The American Ceramic Society, 1998. — 311 p.

9. **Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке / Д. Парк // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 36–39.

10. **Ismael, M. R.** Optimization of the particle size distribution of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Interceram. Refractories Manual. — 2007. — P. 34–39.

11. **Ismael, M. R.** Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // Refract. App. News. — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.

12. **Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // Refract. Appl. News. — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

15. **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.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.

17. **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.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 105–112.

Pivinskii, Yu. E. Half-century epoch of domestic quartz ceramics development. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 344–350.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties

of materials prepared based on mixed composition HCBS from fused bauxite-corundum, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.

21. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 26–35.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 8. Effect of firing temperature on properties of materials based on mixed HCBS composition bauxite, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 637–644.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

23. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Взаимосвязь структурообразования и упрочнения / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1995. — № 3. — С. 2–8.

26. **Peng, H.** Влияние микросилики на свойства корундо-муллитовых саморастекающихся ультранизкоцементных огнеупоров / H. Peng, J. Li, Myhre // Рекламная информация фирмы Elkem (Норвегия), 2010.

27. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and ceramic castables. Stages in research and development / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 152–163.

28. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

30. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 380 с.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 13–18.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Colloidal component and binding properties / Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan, S. G. Semikova, M. A. Trubitsyn // Refract. — 1989. — Vol. 30, № 1. — P. 76–81.

32. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсионная среда, стабилизация и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1987. — № 12. — С. 9–14.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Dispersion medium, stabilization, and binding properties / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refract. — 1987. — Vol. 28, № 11. — P. 635–640.

33. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсный состав и пористость отливки / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1989. — № 4. — С. 17–23.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Dispersion composition and porosity of casting / Yu. E. Pivinskii // Refract. — 1989. — Vol. 30, № 3. — P. 214–219.

34. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. труды. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

35. **Schnieder, J.** Влияние добавок на термомеханические свойства огнеупорных бетонов на золь-гель свя-

зующем / J. Schnieder, R. Telle, T. Tonnesen // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 85–89.

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

37. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

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

Pivinskii, Yu. E. Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 43–48.

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

Pivinskii, Yu. E. Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 121–126.

40. **Пивинский, Ю. Е.** Основные принципы получения высококонцентрированных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, П. Л. Мутякин // Огнеупоры. — 1979. — № 3. — С. 45–51.

41. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование реологических и вяжущих свойств водных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1980. — № 6. — С. 39–45.

42. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения : монография / Г. С. Ходаков. — М. : Гл. редакция физ.-мат. лит.-ры изд-ва «Наука», 1972. — 307 с.

43. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.

44. **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.

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. ■

Получено 18.09.19
© Ю. Е. Пивинский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICSOBA 2020 — 38-я Международная конференция и выставка
Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия**

12–16 октября 2020 г.

г. Цзинань, Китай

<https://icsoba.org/>