

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ.

Часть 11. Коллоидно-химический аспект технологии*

С позиций коллоидной химии дисперсных систем рассмотрены механизмы взаимодействия между частицами и агрегативная устойчивость суспензий как матричных систем БЦОБ. При рассмотрении седиментационной устойчивости показано, что значительное ее увеличение или достижение полной седиментационной устойчивости достигается высокой концентрацией суспензий, их повышенной полидисперсностью, а также стабилизацией. Предложены критерии оценки эффективности применения дефлокулянтов в технологии БЦОБ и приведена сопоставительная оценка их разжижающего эффекта применительно к ВКВС боксита. Отмечено существенное преимущество для дефлокулянтов композиционного (органо-минерального) состава по сравнению с традиционными. Показан стабилизирующий эффект применения высокодисперсного кварцевого стекла при получении ВКВС на основе боксита и корунда. Охарактеризовано влияние сушки материалов на основе ВКВС на их структурообразование.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, агрегативная и седиментационная устойчивость, дефлокулянты, межфазная поверхность, ионный потенциал (ИП), наночастицы, гетеростабилизация.

Одна из основных технологических задач в производстве и применении бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) состоит в получении исходных формовочных систем с минимальным содержанием дисперсионной среды (воды с добавками разжижителей или регуляторов реотехнологических свойств смеси) с одновременным обеспечением требуемых формовочных характеристик [1–6].

Если анализировать вяжущую (матричную) систему огнеупорных бетонов как основного потребителя жидкости [7–14], то ее расход определяется следующими факторами. В самом общем случае для превращения сухого порошка в суспензию или мокромолотого материала в ВКВС требуется некоторое количество жидкости, необходимой для образования адсорбционного монослоя, создания граничного сольватного слоя определенной толщины, заполнения пустот между частицами с их граничными сольватными оболочками при полной их дезагрегации в условиях наиболее плотной упаковки. Если в

этом аспекте рассматривать бетонную смесь, то дополнительными статьями расхода жидкости является фактор ее связывания в ориентированных граничных оболочках на поверхности зерен заполнителей [1–4, 15, 16].

В настоящей статье на конкретных примерах рассмотрены некоторые наиболее важные с точки зрения технологии огнеупорных бетонов вопросы коллоидной химии. Имея в качестве объектов исследования реальные вещества и материалы, современная коллоидная химия является пограничной областью знания, которая объединяет физическую химию и физику поверхностных явлений и дисперсных систем [17–22]. С точки зрения коллоидной химии формовочные системы для получения новых огнеупорных бетонов могут характеризоваться как предельно концентрированные дисперсные системы с исключительно высокой степенью полидисперсности.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ КАК МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ БЦОБ

Обобщая анализ основных коллоидно-химических и реологических закономерностей поведения бетонных смесей, следует отметить, что для каждой конкретной системы параметры технологического процесса могут существенно различаться. Однако общим остается положение, что свойства материала при этом «синтезируются» в течение всего технологического цикла с момента возникновения поверхности раздела между фазами до завершения формирования структуры с прочны-

* Продолжение. Части 1–10 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1, 5, 6 и 8 за 2021 г.



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

ми необратимо разрушающимися контактами. В связи с этим процесс формирования структуры требует непрерывного физико-химического управления структурно-реологическими свойствами бетонных смесей. Одна из общих задач в технологии огнеупорных бетонов состоит в предельно возможном уменьшении влажности исходных формовочных систем.

Содержание разных форм связи воды в бетонной смеси в исключительной степени определяет физико-механические и эксплуатационные характеристики огнеупорного бетона. В связи с этим их регулирование является одной из основных технологических задач. К примеру, эффективное управление свойствами бетонной смеси может основываться на физико-химическом факторе за счет изменения природы поверхности твердой фазы и ослабления взаимодействия между частицами. Технологически это достигается введением электролитов-разжижителей, ПАВ или добавок, регулирующих скорость твердения, и т. д.

Поскольку реотехнологические характеристики бетонных смесей оцениваются преимущественно свойствами их матричной системы, необходимы анализ и учет факторов, определяющих их агрегативную устойчивость. Между тем следует отметить, что одним из сложных и недостаточно разработанных вопросов коллоидной химии является взаимосвязь между интенсивностью взаимодействия дисперсных частиц как между собой, так и со средой и их агрегативной устойчивостью [16–22].

Известно, что между частицами действуют как силы притяжения, обуславливающие их сближение и коагуляцию, так и силы отталкивания, приводящие к стабилизации дисперсной системы. К числу первых относятся силы Ван-дер-Ваальса – Лондона, силы притяжения постоянных диполей, а также диполей, возникающих при поляризации двойных ионных слоев. В растворах электролитов проявляются силы ионно-электростатического происхождения, возникающие при перекрытии двойных слоев и вызывающие отталкивание частиц одинаковой природы.

В развитие физической теории устойчивости коллоидных систем (теория ДЛФО) введено [19, 21] представление о структурной составляющей расклинивающего давления, связанной с перекрытием граничных слоев жидкости, окружающей взаимодействующие частицы. Считается, что структура слоев жидкости вблизи поверхности раздела отличается от структуры объемной жидкости и в случае лиофильных поверхностей такие структурные изменения распространяются на значительные (до десятков нанометров) расстояния от твердой поверхности [16–21]. Граничные слои жидкости оказывают сопротивление как сближению, так и разделению частиц (структурный фактор).

На основе исследований водных дисперсных систем кристаллического и аморфного SiO_2 [1–4, 16, 20, 22] показано, что структурная составляющая энергии взаимодействия частиц определяется природой вещества и в значительной степени зависит от pH, температуры, концентрации и типа электролита. Кроме того, для ряда реальных дисперсных систем устойчивость может обеспечиваться за счет адсорбции на межфазной границе полимеров и ПАВ.

Для ионно-стабилизированных дисперсных систем, к которым относятся практически все водные матричные системы для огнеупорных бетонов, типичная зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между их поверхностями показана на рис. 1. В основе механизма коагуляции и устойчивости дисперсных систем по теории ДЛФО лежит рассмотрение суммарного действия сил разной природы (см. рис. 1). Величину этих сил в функции расстояния между частицами h выражают графически, где силы притяжения A имеют отрицательное значение, а силы отталкивания P — положительное. Результирующая составляющая этих сил показана кривой $R = P - A$. С видом силовой кривой связана энергетическая функция взаимодействия частиц (см. рис. 1, II), которая в самом общем случае имеет два потенциальных минимума (ямы) b и c и энергетический барьер a . При коагуляции и агрегации происходит

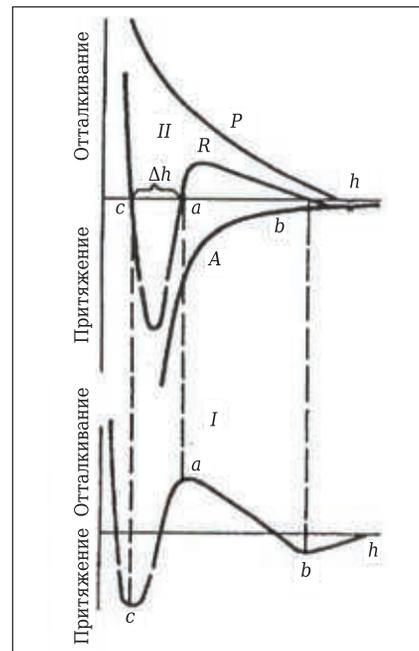


Рис. 1. Суммарная силовая (I) и потенциальные (II) кривые взаимодействия между тонкодисперсными частицами в воде: A — кривая сил притяжения; P — кривая сил отталкивания; R — результирующая кривая сил притяжения и отталкивания; c — первый потенциальный минимум; b — второй потенциальный минимум; a — энергетический барьер сил отталкивания; h — расстояние между частицами

фиксация частиц на расстояниях, соответствующих первой s или второй потенциальной яме b . В соответствии с данными [19–21] процессы, связанные с взаимодействием частиц во втором потенциальном минимуме, принято называть *агрегацией*, а с их фиксацией в первом минимуме — *коагуляцией*. Возможность фиксации частиц в первом потенциальном минимуме ограничивается наличием энергетического барьера a , существование которого является важнейшим стабилизирующим фактором дисперсных систем. Величина последнего зависит от размера и формы частиц, их поверхностного потенциала, состава дисперсионной среды.

При получении БЦОБ разных составов в качестве одного из компонентов их матричной системы часто применяют кремнеземистые материалы: высокодисперсный плавный кварц, микрокремнезем, кремнезоли [1–14]. В этой связи целесообразно рассмотреть диаграмму парного взаимодействия частиц SiO_2 разного диаметра, диспергированных в среде с переменным рН, рассчитанную и построенную ранее [16, 20]. Результаты расчетов представлены в виде диаграммы (рис. 2), на которой в зависимости от рН (или силы поверхностного потенциала) и отношения размеров частиц $r_1 = 1$ мкм и частиц других размеров r_2 отмечены области, соответствующие разным по устойчивости состояниям системы (области I–IV). Диаграмма построена в соответствии с рекомендациями [20]: потенциал поверхности частиц ϵ принимался равным ζ -потенциалу и вычислялся из соотношения $\epsilon = -13,2 (\text{pH}-2)$ мВ; постоянную молекулярного взаимодействия A принимали равной $1 \cdot 10^{-19}$ Дж; ионная сила раствора соответствовала дебаев-

скому радиусу экранирования $1/\kappa = 5$ нм. Ионы гидроксила в данном случае являются потенциалоопределяющими, и с ростом рН увеличивается поверхностный потенциал. В соответствии с экспериментальными данными [22] ζ -потенциал частиц твердой фазы суспензий SiO_2 по мере роста их рН растет (см. рис. 2, кривая 4). Как следует из диаграммы, для слабо заряженных частиц всех размеров (область I) характерно отсутствие препятствий взаимному сближению. Увеличение заряда частиц в относительно узком диапазоне рН приводит к появлению потенциального барьера отталкивания, максимум которого соответствует сближению микрообъектов до расстояния 5 нм. Коагуляционное взаимодействие, связанное с преодолением потенциального барьера, вне границ области I маловероятно.

В то же время относительно высокое содержание электролитов обуславливает возникновение дальнего потенциального минимума, способствующего взаимной фиксации частиц с сохранением жидкой прослойки. При $\text{pH} = 4,5 \div 5,0$ этот минимум соответствует зазору 25–27 нм. Вероятность нахождения во втором минимуме снижается по мере уменьшения размеров взаимодействующих микрообъектов (области II, III, IV). В области щелочных сред координата минимума смещается к 40 нм с одновременным снижением его глубины в 2,5 раза, что приводит к уменьшению прочности взаимной фиксации частиц и облегчает их отрыв при течении системы.

Ввиду высокой полидисперсности формовочных систем важное значение для получения огнеупорных бетонов [1–4] приобретает вопрос о взаимодействии частиц с существенно различающимися размерами. В частности, с точки зрения процессов структурообразования огнеупорных бетонов и их прочностных свойств (в свежесформованном состоянии) представляет интерес схема взаимодействия мелких и крупных частиц [20]. Показано, что из мелких частиц, находящихся в молекулярном поле крупных, может возникнуть жесткая решетка повышенной прочности. В этом случае крупные частицы армируют систему мелких, которые, в свою очередь, играют роль связующих элементов.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Следует отметить, что кроме агрегативной устойчивости важнейшей коллоидно-химической и технологической характеристикой многообразных дисперсных систем литевой консистенции является их седиментационная устойчивость [1, 22–25]. Показано [1, 16], что значительное увеличение или достижение условий полной устойчивости к расслаиванию возможно при повышенной концентрации суспензий и высокой степени полидисперсности частиц их твердой фазы. Важным при этом является также присутствие в ча-

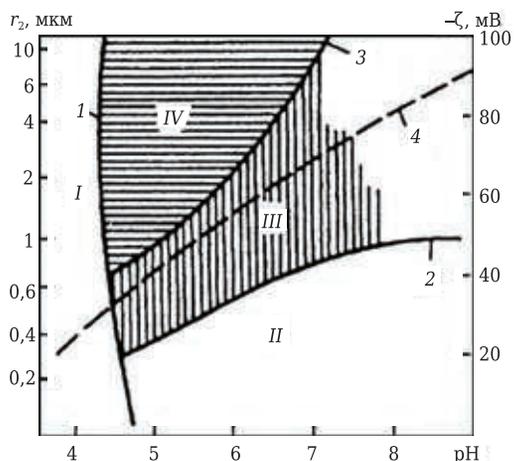


Рис. 2. Диаграмма взаимодействия частиц радиусом $r_1 = 1$ мкм с частицами других размеров r_2 при изменении рН ВКВС плавного кварца: I — область преимущественной коагуляции в первом минимуме, высота потенциального барьера менее $8 \cdot 10^{-20}$ Дж; II–IV — области дальней агрегации, потенциальный барьер $> 8 \cdot 10^{-20}$ Дж, глубина второго минимума $< 4 \cdot 10^{-20}$ Дж [1, 16–18] (II), $1 \cdot 10^{-20}$ Дж (III), $> 8 \cdot 10^{-20}$ Дж (IV); 1–3 — границы между областями; 4 — зависимость ζ -потенциала от рН ВКВС

стицах твердой фазы наночастиц. Кроме того, экспериментально установлено, что седиментационная устойчивость суспензий кварцевого стекла существенно возрастает после их разжижения и стабилизации. Так, при изучении суспензий кварцевого стекла [26] установлено, что их стабилизация механическим перемешиванием увеличивает седиментационную устойчивость. Учитывая, что вязкость стабилизированной суспензии существенно ниже, чем у исходной, возникает вопрос о механизме этого эффекта: ведь снижение вязкости должно приводить к увеличению скорости осаждения. Этот эффект, очевидно, обусловлен тем, что в процессе стабилизации существенно увеличивается агрегативная устойчивость суспензий, характеризующаяся величиной электрокинетического ζ -потенциала частиц их твердой фазы. Известно, что он является одним из важнейших параметров двойного электрического слоя (ДЭС), обуславливающего эффект отталкивания частиц, что и определяет седиментационную устойчивость суспензий.

Известно, что осаждаемость может быть связана как с агрегативной, так и с кинетической неустойчивостью. Осаждаемость ВКВС крайне нежелательна, так как может приводить к ряду отрицательных технологических последствий, например к неравномерности фракционного состава и свойств материала по его объему. С учетом того что ВКВС характеризуются полидисперсным составом и, как правило, содержат значительную долю относительно крупных частиц (например, 30–100 мкм), склонность таких систем к осаждению (по сравнению с тонкодисперсными) усиливается.

При исследованиях седиментационной устойчивости ВКВС кварцевого стекла [23, 24] впервые было установлено, что закономерности осаждения крупных фракций в полидисперсных суспензиях определяются плотностью и вязкостью не жидкой фазы, как это считалось ранее (по уравнению Стокса), а непосредственно суспензии в соответствии с уравнением

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho_s - \rho_d)g}{K_s \eta_d}, \quad (1)$$

где v — скорость осаждения частиц в полидисперсных суспензиях; r — радиус частиц; ρ_s и ρ_d — соответственно плотность частиц и суспензии; g — ускорение свободного падения; K_s — структурный фактор; η_d — вязкость суспензии.

На рис. 3 по данным [23] показана зависимость логарифма скорости осаждения фракций кварцевого стекла в ВКВС того же состава от их гидравлически эквивалентного диаметра. Зависимость рассчитана по уравнению Стокса, по уравнению (1) без учета структурного фактора K_s и по экспериментальным данным. Видно, что разница между кривыми 2 и 3 увеличивается по мере уменьшения размера частиц, т. е. факти-

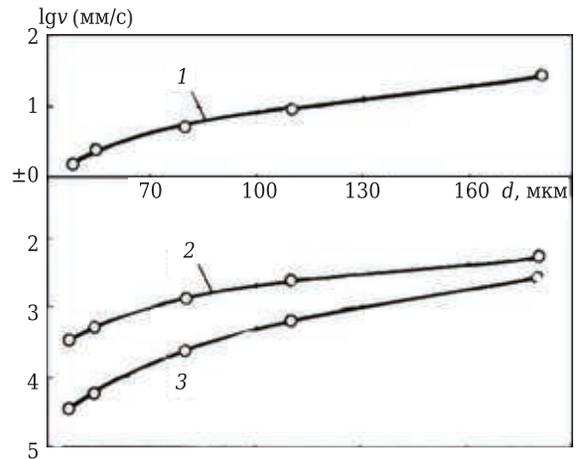


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости осаждения $\lg v$ частиц от их диаметра d в ВКВС кварцевого стекла ($C_v = 0,72$): 1 — рассчитанная по уравнению Стокса; 2 — по уравнению без учета структурного фактора; 3 — экспериментальные данные

ческая седиментационная устойчивость последовательно улучшается по сравнению с расчетной. С учетом этой разницы в уравнении (1), а также структурного фактора ($K_s = 2 \div 10$) экспериментальные и расчетные показатели совпадают. В данном случае при равной концентрации суспензии и переменной дисперсности крупных фракций структурный фактор K_s (фактор стесненности осаждения) определяется размерами частиц. Из сопоставления кривых рис. 3 следует, что разница между расчетной скоростью по Стоксу и реальной достигает нескольких порядков.

Существенным фактором, определяющим седиментационные свойства ВКВС, является их реологическая характеристика. Осаждаемость оценивается прежде всего той величиной вязкости, которая присуща системе при низких напряжениях сдвига. Последнее обусловлено тем, что даже самые крупные частицы (до нескольких миллиметров) развивают в суспензии при осаждении незначительные напряжения сдвига, поэтому суспензии с ньютоновским или дилатантным характером поведения при прочих равных условиях менее седиментационно устойчивы, чем тиксотропные.

На рис. 4 показаны зависимость скорости осаждения разных фракций среднезернистой ВКВС кварцевого стекла от ее плотности (кривые 1–3), а также расчетные по формуле (1) скорости осаждения для фракций 63 и 160 мкм. Экспериментально полученные и рассчитанные по формуле (1) скорости осаждения крупных частиц существенно различаются. Еще меньшие скорости осаждения частиц, чем следует из формулы (1), вероятно, обусловлены следующим. При стесненном падении частиц становится существенным восходящий поток жидкости, вытесняемый оседающими частицами; происходят многочис-

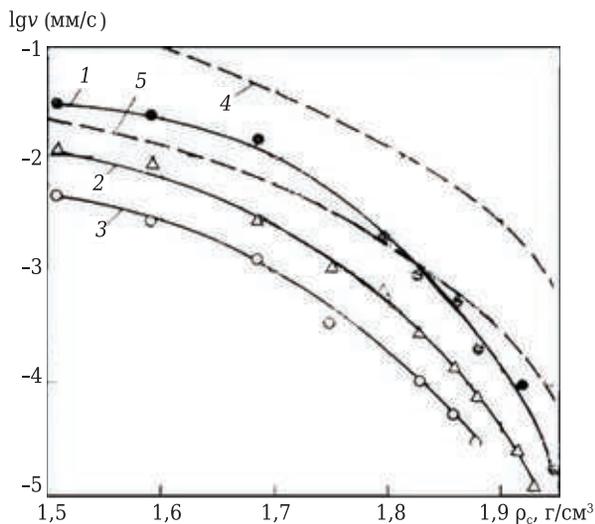


Рис. 4. Зависимость lgv (мм/с) частиц разных размеров от плотности суспензии кварцевого стекла ρ_c : 1 — размер частиц 315 мкм; 2 — 160 мкм; 3 — 63 мкм; 4 — рассчитанная по формуле (1) скорость осаждения частиц размером 160 мкм; 5 — то же частиц размером 63 мкм

ленные соударения осаждающихся частиц. В результате этих изменчивых и сложных воздействий извилистость пути частицы возрастает. Еще большее влияние оказывает тот факт, что суспензия по мере осаждения частиц существенно сгущается и, таким образом, оказывает постепенно возрастающее сопротивление. Кроме того, собственная вязкость суспензии в процессе эксперимента, продолжающегося от 5–8 до 80–200 ч, может существенно повышаться (явление загустевания). Наконец, наблюдаемая разница частично обусловлена тем, что гидравлически эквивалентный диаметр зерен оказывается меньшим, чем ситовый [24].

Седиментационная устойчивость суспензий может повышаться также их частичной коагуляцией или введением тонкодисперсных добавок. Коагуляция высококонцентрированных суспензий приводит к увеличению кинетической устойчивости, что достигается образованием пространственной сетки (коагуляционной структуры), прочность которой достаточна для удержания системы в устойчивом состоянии. Показано [24], что полная седиментационная устойчивость высококонцентрированных полидисперсных керамических суспензий, в том числе содержащих зернистый наполнитель, достигается в том случае, если напряжения сдвига, развиваемые максимальной по размеру частицей, не превосходят ее статический предел текучести $P_{кр}$. Расчет величины $P_{кр}$ при этом производится по формуле

$$P_{кр} = \frac{0,3d_{max}(\rho_1 - \rho_0)}{6}, \quad (2)$$

где d_{max} — максимальный (по диаметру) размер частиц; ρ_1 и ρ_0 — соответственно плотность твердой фазы и суспензии.

ОБ ЭФФЕКТЕ АУТОСТАБИЛИЗАЦИИ ВКВС. ДЕФЛОКУЛЯНТЫ И КРИТЕРИИ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Процесс разжижения (дефлокуляции) как необходимый элемент получения литых БЦОБ достаточно широко присутствует в технологии не только традиционных фарфоро-фаянсовых изделий, но и технической керамики. При этом, как правило, экспериментальным путем определяются оптимальный «литейный» интервал значений pH шликера и состав разжижающих добавок. Добавки существенно различаются по составу и pH соответствующих растворов или суспензий. Так, pH самых распространенных в технологии получения БЦОБ добавок жидкого стекла составляет 11–12, триполифосфата натрия (ТПФ) 8,5–9,3, полиэлектролита марки Darvan 7,9–8,1, поликарбоксилатного эфира Castament FS-20 4,3–4,6, лимонной кислоты 1–2, диспергирующих (дефлокулирующих) глиноземов в пределах 6–8.

Применительно к получению ВКВС разного состава как матричных систем керамобетонов аспекты регулирования их реотехнологических свойств, в том числе введением разжижающих или модифицирующих добавок, изучены достаточно основательно [1–4, 27–35]. Из обобщающих данных, приведенных в таблице, очевиден не только широкий спектр изученных дефлокулянтов, используемых в технологии как БЦОБ, так и ВКВС и керамобетонов, но и функциональное многообразие их применения. Общим для них является то, что все они используются применительно к реализации рассмотренных принципов оптимального разжижения и реотехнологического соответствия.

При производстве кварцевой керамики и керамобетонов на основе ВКВС из высокочистых исходных материалов ($SiO_2 > 99\%$) подобные добавки, как правило, не вводятся, а оптимальный интервал pH (4,5–6) достигается за счет образования в системе кремниевой кислоты и «наработки» в процессе мокрого измельчения стабилизирующих наночастиц [1–3, 36–39]. Кроме того, первые ВКВС на основе чистого (99,2% SiO_2) кварцевого песка были получены без разжижающих добавок, а их pH на конечной стадии мокрого измельчения находился в пределах 4,3–4,6 [16, с. 442]. При этом ВКВС характеризовались предельно высоким значением C_V (0,70–0,75), а пористость отливки на их основе находилась в пределах 11,5–14%. В этом случае также реализован тот же механизм стабилизации, что и в производстве ВКВС на основе аморфного SiO_2 . Вполне вероятно, что немаловажную роль при этом играет и процесс аморфизации поверхности частиц кристаллического SiO_2 .

Не менее существенна стабилизирующая роль высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) в технологии получения и применения

Типы и состав дефлокулянтов, используемых при получении БЦОБ [1–4, 27–35]

Дефлокулянт	Состав, %		Содержание добавки, %	Производитель
	Al ₂ O ₃	органический компонент		
Диспергирующий глинозем марки:				
ADS	76	20,0	1–3	Фирма Alcoa
ADW1	80	18,0	1–3	
M-ADS1	91	7,0	1–3	
M-ADW1	96	2,7	1–3	
<i>Бинарные смеси вышеуказанных добавок</i>				
Комплексные органоминеральные разжижители КОМП-1, КОМП-2	ТПФ (67–80 %) + пластификатор СБ-5 на резорцинофурфурольной основе (20–33 %)		0,05–0,2	Опытная лабораторная разработка
Разжижитель С-3	На основе сульфированных нафталиноформальдегидных соединений (анионоактивные ПАВ)		0,1–0,3	Отечественное производство
Castament FS-10, Castament FS-20	Органические на основе поликарбоксилатных эфиров		0,1–0,2	Фирма SKW Polymers GmbH, Германия
Dollaflux SP, Dollaflux B	Органоминеральные на основе щелочных силикатов и гуминовых кислот, pH раствора > 12		0,1–0,2	Фирма Zimmer und Schwarz GmbH, Германия
Giessfix 162, Giessfix ZS	На основе щелочных силикатов, pH раствора > 12		0,1–0,2	То же
Reotan	На основе полиакрилата натрия		0,02–0,05	ООО «Ламберти-Рус», Россия

ВКВС на основе боксита [2–4, 10–13]. Следует отметить, что бесцементные корундовые бетоны на кремнезольной связке также получают, как правило, без применения дефлокулянтов [12, 13].

При анализе закономерностей стабилизации ВКВС кремнеземистого и алюмосиликатного составов было высказано предположение [2, с. 66, 40], что в процессе их мокрого измельчения и последующего механического перемешивания протекает своеобразная *аутостабилизация* системы. Аутостабилизация состоит в том, что разжижение суспензий и улучшение других их коллоидно-химических характеристик достигаются за счет образующегося при помолке и стабилизации коллоидного компонента (наночастиц) и одновременного активирования поверхности частиц твердой фазы, обладающей повышенным химическим сродством к коллоидному компоненту.

В технологии получения и применения ВКВС вопросы регулирования их реотехнологических свойств достаточно широко изучены на суспензиях кремнеземистого и высокоглиноземистого составов [1–4, 16]. При этом регулирование реологических свойств и стабилизация ВКВС осуществлялись как по реологическому принципу (метод механического перемешивания), так и по коллоидно-химическому (введение модификаторов — дефлокулянтов или разжижающих добавок). Максимальный эффект при этом достигался сочетанием реологического и коллоидно-химического принципов (смешанный принцип). Если для относительно простых по составу однокомпонентных ВКВС кремнеземистого состава максимальный эффект их разжижения достигается перемешиванием [1–4], то для высокоглиноземистых — введением дефлокулянтов в сочетании с перемешиванием [1–4]. В частности,

отмечено [3, 27–38], что механизм разжижения и стабилизации ВКВС в системах боксит – ВДКС, корунд – ВДКС, а также на основе высокоглиноземистого шамота весьма сложен и многогранен.

Сложность изучения подобных систем обусловлена как составом их минеральной фазы, так и дисперсионной среды. При этом исключительное влияние на реотехнологические свойства ВКВС оказывают присутствующие в жидкой фазе *кремниевые, алюмокремниевые кислоты*, а также *нанодисперсные частицы* твердой фазы, «нарабатываемые» в них в процессе мокрого измельчения и последующей стабилизации при перемешивании. В ВКВС, содержащих как корунд, так и SiO₂, наночастицы кремнезема адсорбируются на поверхности более крупных частиц Al₂O₃, создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект *гетеростабилизации* [3, 27, 34]. Поэтому представляется вполне обоснованным введение нами понятия о «*механизме наностабилизации*» разнородных (смешанных) суспензий. Предполагается, что этот механизм благоприятно сочетается с другими, определяемыми присутствием в ВКВС разжижающих добавок дефлокулянтов, в том числе композиционного состава, например органоминеральных [36, 37, 41]. В итоге достигается *синергетический эффект*, усиливающий влияние каждого из имеющих в системе компонентов.

Для оценки степени разжижения и стабилизации суспензий (или матричных систем бетонов) характерным и удобным показателем является не только их вязкость, но и плотность или пористость полученных на их основе отливок. Показатели $P_{отл}$ являются специфическими признаками, характеризующими различие между агрегативно устойчивыми и коагулированными

(неустойчивыми) суспензиями. В технологии получения ВКВС высокоглиноземистых составов рассмотренный механизм стабилизации по реологическому принципу (перемешивание) успешно сочетается с коллоидно-химическим. В качестве примера на рис. 5 показано влияние pH на реотехнологические свойства ВКВС муллитового состава [1, 2]. Из рис. 5, а следует, что в интервале значений pH 8–11, которые регулировали добавками раствора жидкого стекла, минимальные значения вязкости как условной ВУ (кривая 1), так и эффективной $\eta_{эф}$ при $P = 6,5$ Па (кривая 2) отмечаются в области pH 9–10. При этих же pH наблюдаются и максимальные значения плотности $\rho_{отл}$ и предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ отливок (кривые 3, 4). Как следует из рис. 5, в зависимости от pH характер реологических кривых существенно изменяется от тиксотропно-

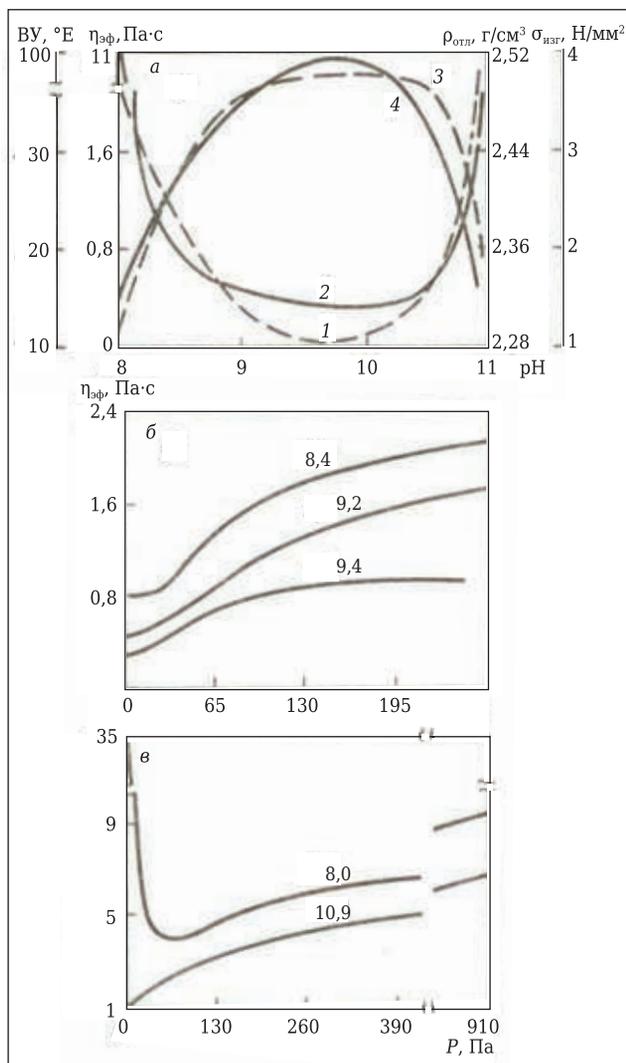


Рис. 5. Влияние pH на свойства предварительно стабилизированной механическим перемешиванием суспензии на основе муллитового шамота с $C_V = 0,72$: а — влияние pH на ВУ (1), $\eta_{эф}$ (2) при $P = 6,5$ Па, $\rho_{отл}$ (3) и $\sigma_{изг}$ (4); б, в — реологические кривые суспензий при разном pH (указан на кривых)

дилатантного (pH = 8,0) до дилатантного, который наиболее существенно выражен при pH = 10,9. Минимальные показатели вязкости при всех значениях P отмечаются у ВКВС при pH = 9,2÷9,4. При этих же значениях pH наблюдаются максимальные $\rho_{отл}$ и $\sigma_{изг}$ отливок (см. рис. 5, а).

До самого последнего времени в области применения разнообразных литейных систем, используемых в технологии огнеупоров, отсутствуют общие критерии оценки эффективности используемых при этом дефлокулянтов. В связи с этим были не только предложены методы подобной оценки, но и проведена их апробация на примере суспензий разных составов с использованием многих типов разжижающих добавок [29, 30]. По аналогии с методикой, принятой в строительном бетоне [42], был предложен способ сравнения влажности равноподвижных (равновязких) суспензий для случаев, когда переменными факторами являются вид и количество вводимой добавки [29]. Классификационным признаком при этом принят относительный показатель уменьшения количества воды $\Delta W_{отн}$, %, соответствующий достижению равновязкости соответствующих суспензий. С учетом тиксотропно- или тиксотропно-дилатантного характера течения изученных при этом систем их равновязкость оценивали при скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ 3 и 9 с⁻¹ [29]. На основе обширных экспериментальных данных предложена классификация разжижающих добавок по их эффективности (по показателю $\Delta W_{отн}$). При этом выделены четыре класса добавок с $\Delta W_{отн}$: класс I > 40 %, класс II 20–40 %, класс III 10–20 %, класс IV < 10 %. Следует отметить, что соответствующие значения $\Delta W_{отн}$ аналогичных групп пластификаторов для строительных бетонов существенно ниже [42].

Кроме этого метода для оценки реологического эффекта разжижения (дефлокуляции) согласно [30] принят критерий разжижения K_p , характеризующий средний показатель кратности снижения эффективной вязкости ВКВС с разжижающей добавкой по сравнению с исходной при тех же значениях $\dot{\epsilon}$ (3 и 9 с⁻¹). С учетом тиксотропного или тиксотропно-дилатантного характера течения изученных [30] систем коэффициент K_p характеризует прежде всего степень разрушения тиксотропной структуры суспензий под влиянием дефлокулянтов. В публикации [31] на примере ВКВС боксита с тиксотропным характером течения приведены результаты сопоставительных исследований разных дефлокулянтов, вводимых в оптимальных количествах. Обобщающие данные этих исследований показаны на рис. 6; из гистограмм виден исключительно широкий интервал значений K_p : от 109,5 для добавки Giessfix (1) до 8,5 для диспергирующего глинозема ADS3 (11).

При получении суспензий и бетонных смесей весьма важным фактором является расход



Рис. 6. Критерии разжижения K_p ВКВС боксита с применением добавок: 1 — Giessfix 162; 2 — M-ADS1; 3 — Dollaflux SP; 4 — M-ADS1+M-ADW1; 5 — КОМП; 6, 7 — Giessfix ZS; 8 — ADW1; 9 — Dollaflux B; 10 — Castament; 11 — ADS3

разжижающих (стабилизирующих) добавок. Вполне очевидно, что стремятся к введению минимальных добавок, в особенности тех, которые содержат щелочные компоненты. Расход добавок оценивают как в массовых процентах, так и в миллиграммах на 1 м^2 поверхности частиц твердой фазы [43–45]. Например, применительно к разжижению суспензий Al_2O_3 [43] полиэлектролитами марок Darvan и Polimin их оптимальное содержание составляет 0,03–0,04 и 0,3–0,4 % соответственно. Согласно [36, 37] ориентировочные значения расхода комплексной добавки составляют 0,4–0,5 мг/м^2 , а с учетом жидкого стекла 0,5–0,65 мг/м^2 . Такой же уровень расхода добавок разжижающих полиэлектролитов отмечается для суспензий Al_2O_3 [43, 44].

ДЕФЛОКУЛЯНТЫ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Практика керамических производств, основанных на применении шликерного литья, показывает, что максимальный эффект разжижения литейных систем достигается при использовании для этой цели нескольких видов разжижающих добавок. В частности, при получении шликеров для фарфоро-фаянсового производства весьма эффективны композиционные добавки из традиционного жидкого стекла и реотана (натриевая соль полиакриловой кислоты).

В настоящее время в производстве новых огнеупорных бетонов доминирует тенденция применения не столько виброналивных бетонов, сколько саморастекающихся или литых [2–8]. В связи с этим особое внимание уделяется разработке и освоению новых видов дефлокулянтов, которые характеризуются, как правило, сложным (композиционным) составом и существенно большей эффективностью по сравнению с традиционными.

Применительно к производству многих типов неформованных огнеупоров весьма перспективными и широко востребованными (в

том числе и в РФ) являются производимые фирмой Almatis, Германия, так называемые диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы семейства ADS и ADW [3, 29, 30]. Они многофункциональны и характеризуются композиционным органоминеральным составом в отличие от традиционных разжижающих добавок из небольшого количества фосфатов, лимонной кислоты, цитрата натрия, органических добавок и т. д. Вследствие того что суммарное содержание этих добавок, как правило, не превышает 0,2 %, часто возникали проблемы их равномерного распределения в сухих бетонных смесях при смешивании.

Отличие диспергирующих глиноземов или аналогичных по области применения добавок зарубежных производителей марок Silubit, Lithorix или Zusoset и других состоит в том, что их основу (по массе) составляют высокодисперсные реактивные порошки соответствующего состава, содержащие, кроме того, несколько органических компонентов. Для диспергирующих глиноземов содержание этих компонентов варьируется в пределах 3–20 мас. %. Общее количество добавки, вводимой в бетонную смесь посредством диспергирующего глинозема, составляет 0,5–1,0 %. Таким образом, диспергирующий глинозем выступает в роли носителя комплексных органических разжижающих компонентов. Их применение позволяет увеличить общую массу добавки в 5–10 раз, что существенно упрощает задачу ее равномерного распределения в бетонной смеси. Кроме того, в этих добавках в зависимости от области применения и состава базового материала варьируется содержание Na_2O (0,1–1,4 %), Ba_2O_3 (0,03–2,8 %), CaO (0,02–1,8 %). Из этого следует, что эти добавки кроме основного своего предназначения (дефлокуляции) как играют структурирующую (CaO) роль, так и снижают температуру спекания или низкотемпературного упрочнения (B_2O_3 , Na_2O). Для разных видов модификаторов этого класса показателю $\Delta m_{\text{прк}}$ (1050 °C), которые существенно характеризуют содержание органических компонентов, находятся в пределах 2,7–20,0 %. Содержание полидисперсного Al_2O_3 (d_{min} 0,1 мкм, d_{max} 20 мкм) составляет 76–96 % [3, 29, 30].

Как показано многими исследованиями, весьма эффективными и достаточно широко реализованными на практике являются пластификаторы семейства Castament, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров и производимые в Германии (компания BASF). Они предназначены преимущественно для неформованных огнеупоров нового поколения, и прежде всего НЦОБ и БЦОБ [36, 37]. Составы модификаций этих пластификаторов (FS-10, FS-20, FS-30, FS-40, FS-60) подобраны и оптимизированы применительно к материалам разного состава, содержащим, например, различные виды глинозема, ВГЦ, микрокремнезема и т. д. Даже при

незначительных добавках (0,1–0,2 %) к корундовым низко- и бescементным бетонам возможно получение бетонов влажностью 4–4,5 %.

Эффективное сочетание двух разнородных добавок разжижителей было обнаружено при получении и исследовании смешанных ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС [34, 35]. Если в процессе измельчения ВКВС оптимальный pH регулировали добавкой жидкого стекла, то в процессе стабилизации дополнительно вводили небольшую по массе (< 0,01 %) добавку лимонной кислоты. При этом пористость отливки была снижена от 20 до 17,5 %, а ее $\sigma_{изг}$ повышен от 2,6 до 4,6 МПа. В этой системе значительный эффект был обнаружен при введении в состав ВКВС 1 %-ной добавки высокодисперсной часовой глины (содержание частиц размерами менее 1 мкм > 70 %). Глина способствовала повышению седиментационной устойчивости ВКВС, снижению пористости отливки на 1,5 % и увеличению на 40–50 % прочности материала после обжига [34, 35].

Для технологии получения высокоглиноземистых ВКВС и многочисленных материалов на их основе разработан и детально исследован [2, с. 511–530, 35–37] комплексный органоминеральный разжижитель КОМР (патент 2238921 РФ фирмы «Керамбет-Огнеупор»). Он получен оптимальным сочетанием ТПФ, традиционно применяемого в технологии высокоглиноземистых керамобетонов, и органического пластификатора СБ-3 или СБ-5 (см. таблицу). Основные закономерности и механизм разжижения ВКВС посредством добавок КОМР сформулированы в публикации [28]. При этом была отмечена сложность изученных систем, состоящая в том, что дисперсионная среда ВКВС смешанного состава (боксит + ВДКС) содержит «наработанные» в процессе мокрого помола кремниевые и алюмокремниевые кислоты, которые в значительной

степени кроме добавок жидкого стекла и КОМР определяют также реотехнологические свойства системы. Предположили, что при введении КОМР «имеет место сочетание электростатической стабилизации и полимерной (или стерической) стабилизации» [28]. Из ориентировочных расчетов предположили, что толщина полимерного покрова на частицах твердой фазы ВКВС составляет 4–6 нм, что соответствует 2–3 макромолекулам СБ-5.

Следует отметить, что большинство известных органических разжижающих добавок представляют собой анионные вещества коллоидного размера. Их молекулярная масса может колебаться в пределах от 500–1500 до 20000–50000 [46]. При введении они адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы дисперсных систем. При этом на поверхности создается утолщенная оболочка со значительным отрицательным электрокинетическим потенциалом (рис. 7), что и обеспечивает эффект диспергации и разжижения. При введении добавок требуется интенсивное перемешивание или предварительная активация. Рассмотренный механизм обуславливает ограниченное время действия добавки, поскольку ее связывается на поверхности частиц и оказывается «встроенной» в структуру поверхностной оболочки. Повышенным по продолжительности эффектом характеризуются органоминеральные добавки, в частности порционное введение КОМР-1 и КОМР-2 на стадии мокрого измельчения приводило к существенному разжижению ВКВС боксита.

В технологии прессованных высокоглиноземистых керамобетонов или набивных (вибропневмотрамбованных) масс для оптимизации процесса применяют не только разжижение исходных ВКВС, но и пластификацию масс на их основе [2–4, 41, 47–50]. В этом отношении весьма эффективными оказались разжижители КОМР, которые в сочетании с добавками традиционно применяемой для этой цели огнеупорной глины усиливают эффект пластификации, что следует, например, из экспериментальных данных [3, 41, 51]. Исследовали ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота (75,5 % Al_2O_3), обладающую при $C_v = 0,71$ дилатантными свойствами ($\eta_{эф}$ при $\dot{\epsilon} = 1$ и 400 с^{-1} составляла 1,8 и 10 Па·с соответственно). Эффективность сочетания добавок КОМР и огнеупорной глины следует из рис. 8, 9. Как следует из рис. 8, кривая 1, ВКВС с добавкой 3 % огнеупорной глины при $C_v = 0,69$ характеризовалась ярко выраженной тиксотропией ($\eta_{эф}$ при $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$ около 30 Па·с). Последующее введение глины в ВКВС, пластифицированную 0,02 % КОМР, привело к резкому (в 90–150 раз) снижению ее $\eta_{эф}$ при $\dot{\epsilon} < 9 \text{ с}^{-1}$. Благодаря этому представилась возможность на основе этой ВКВС, подвергнутой комплексному модифицированию (добавки гли-

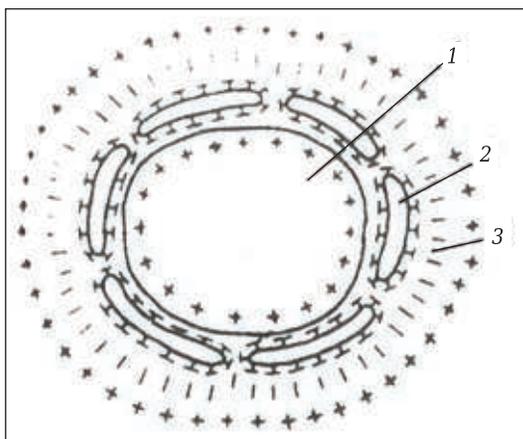


Рис. 7. Схема механизма действия полимерных разжижающих добавок: 1 — частица твердой фазы; 2 — органическая молекула коллоидного размера с отрицательным зарядом на поверхности (анионные группы); 3 — граничная водная оболочка

ны и КОМР), получить формовочные системы с огнеупорным наполнителем, отличающиеся пониженной влажностью и улучшенными реологическими свойствами.

Как и в случае ВКВС боксита, эффект введения КОМР обусловлен тем, что в литейной системе достигается повышение объемной доли кинетически свободной жидкости C_{W_k} за счет эквивалентного уменьшения кинетически связанной жидкости C_{W_s} . Последнее обуславливает резкое уменьшение вязкости суспензии (при неизменной влажности) и пористости отливки, формируемой в пористой форме. Из рис. 9 следует, что пористость отливок из исходных ВКВС (без глины) при введении КОМР (см. рис. 9, кривая 2) снижается от 17,5 до 15 %. Значительно большая разница показателей наблюдается у отливок из смешанных суспензий (с добавками глины). Так, при введении 3 %-ной добавки глины разница в пористости достигает 8 % (46 отн. %). В свою очередь, $\sigma_{сж}$ высушенных отливок определяется их пористостью, что также следует из рис. 9 (кривые 3, 4). Максимальная разница в показателях $\sigma_{сж}$ между сравниваемыми системами также соответствует 3 %-ной добавке глины. При этом $\sigma_{сж}$ отливок на основе суспензии с добавкой КОМР (см. рис. 9, кривая 4) почти в 6 раз выше, чем без нее (см. рис. 9, кривая 3). Технологический эффект введения комплексных пластифицирующей и разжижающей добавок состоял в том, что методом статического прессования под давлением 30 МПа был получен полуфабрикат пористостью 14–15 %, что значительно ниже обычных значений [51].

ОБ ЭФФЕКТАХ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОСТАБИЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВКВС СМЕШАННЫХ СОСТАВОВ

Впервые были получены и изучены характеристики ВКВС композиционного состава в системе боксит – кварцевое стекло как матричные системы высокоглиноземистых керамобетонов [2–4, 27]. Как по реологическим, так и по технологическим показателям они существенно отличались от аналогичных ВКВС на основе боксита [2, 52]. Было установлено, что закономерности изменения этих свойств ВКВС композиционного состава в значительной степени могут быть объяснены с позиции изменения в процессе мокрого измельчения их кислотно-основных свойств, характеризующимся показателем ионного потенциала (ИП) [1–4, 10]. Для ВКВС боксита со сложным составом твердой фазы значение ИП из условия аддитивности рассчитывали по массовому или объемному соотношению компонентов. При этом значения ИП, рассчитанные по последнему методу, в зависимости от колебаний в химическом составе находились в пределах 60–63, т. е. на границе кислотно-амфотерной (60–85) и амфотерной (40–60) групп.

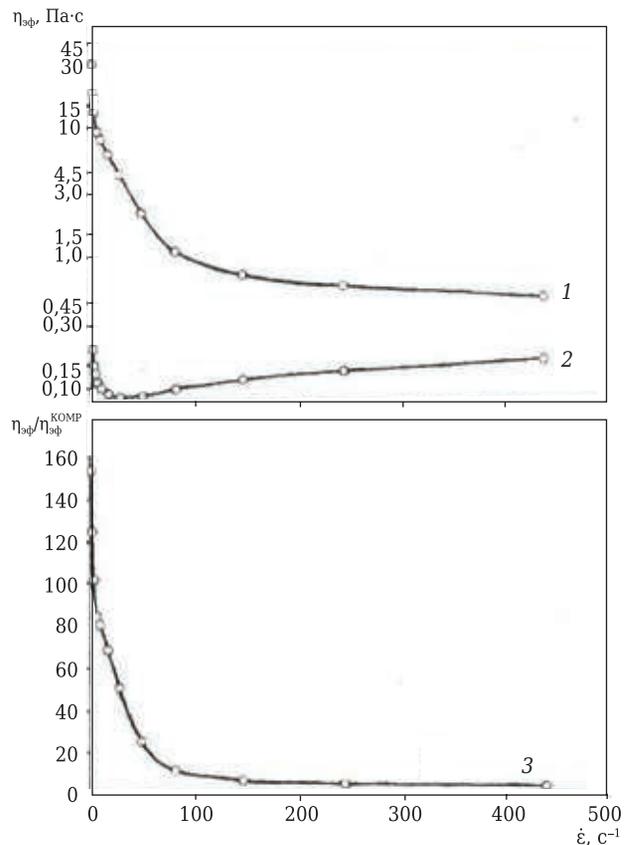


Рис. 8. Зависимость $\eta_{эф}$ от $\dot{\epsilon}$ для ВКВС высокоглиноземистого шамота с добавкой 3 % огнеупорной глины без введения (1) и с введением 0,02 % КОМР (2) и соотношение показателей $\eta_{эф}$ (3) этих ВКВС при разных значениях $\dot{\epsilon}$

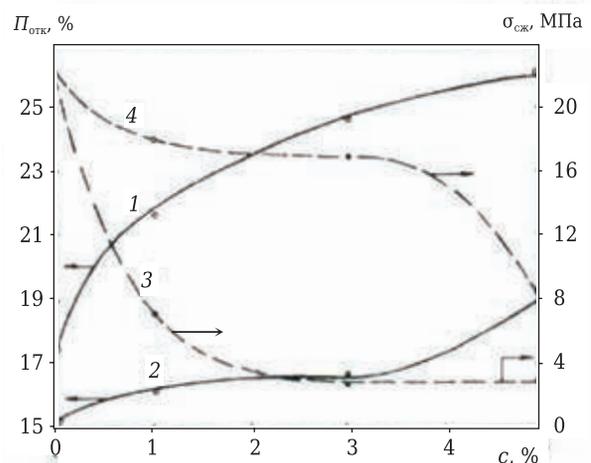


Рис. 9. Влияние содержания огнеупорной глины c в ВКВС высокоглиноземистого шамота на открытую пористость $P_{отк}$ (1, 2) и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (3, 4) отливок, полученных из ВКВС без добавки (1, 3) и с оптимальным содержанием КОМР (2, 4)

Введение (или «наработка» при помол) ВДКС коренным образом изменяет кислотно-основные свойства смешанных суспензий. Это обусловлено тем, что реакции коллоидно-химического взаимодействия между твердой и жидкой фазами происходят на поверхности их раздела и поэтому

определяющим в этом процессе является уже не только объемное соотношение компонентов, но и величина межфазной поверхности. Дисперсность частиц ВДКС в смешанной суспензии существенно выше дисперсности частиц боксита, поэтому их удельный вклад в общую удельную поверхность непропорционален их массовой или объемной доле. Последнее проиллюстрировано на рис. 10, построенном из предположения, что удельная поверхность $S_{уд}$ частиц SiO_2 и боксита различается в 10–20 раз по ее массовой характеристике или в 6–12 раз по объемной. Например, верхняя кривая области 1 или нижняя кривая области 2 (см. рис. 10) отвечает условию, что $S_{уд}$ ВДКС и боксита соответствует 15 и $0,75 \text{ м}^2/\text{г}$ (или 33 и $2,77 \text{ м}^2/\text{см}^3$) соответственно. Для нижней кривой области 1 или верхней кривой области 2 приняты соответствующие значения $S_{уд}$, равные 10 и $1 \text{ м}^2/\text{г}$ (или 22 и $3,7 \text{ м}^2/\text{см}^3$). В зависимости от дисперсности вводимого при помоле кварцевого стекла и условий мокрого помола соотношение дисперсности компонентов на конечной стадии, предположительно, находится в пределах, показанных на рис. 10.

Из всего рассмотренного очевидно, что наиболее объективная характеристика ИП для данного случая должна учитывать фактор удельной поверхности компонентов смешанной суспен-

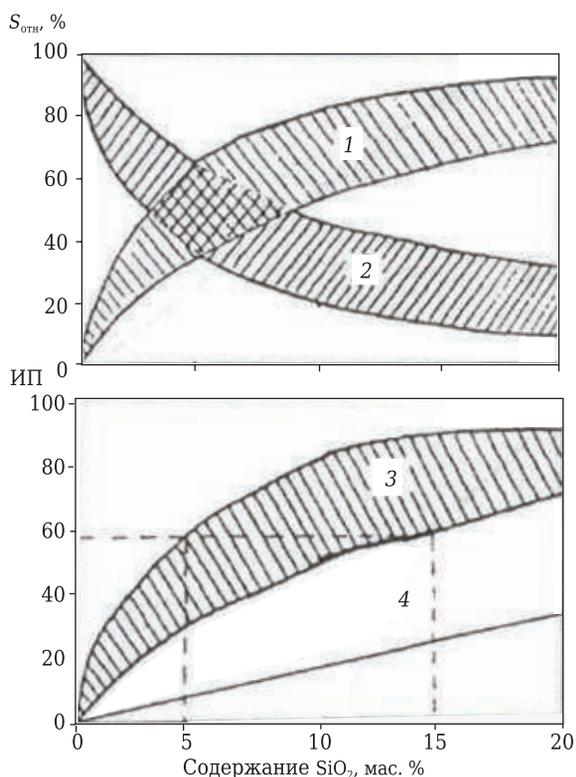


Рис. 10. Влияние содержания ВДКС в ВКВС боксита на область значений относительной доли удельной поверхности $S_{отн}$ твердой фазы, соответствующей ВДКС (область 1) и боксита (область 2), на значения ИП, рассчитанного с учетом $S_{уд}$ (область 3) и по объемному содержанию компонентов в смешанной суспензии (прямая 4)

зии. С учетом этого на рис. 10 рассчитана область 3 значений ИП по удельному вкладу $S_{уд}$ компонентов. Видна значительная разница между значениями ИП области 3 и рассчитанными по объемному содержанию компонентов (см. рис. 10, прямая 4). Из рис. 10 следует, что уже при содержании 5–15 мас. %, или 8–25 об. %, ВДКС (поскольку плотность ВДКС в 1,7 раза ниже плотности боксита) смешанные суспензии характеризуются ИП = 85, т. е. переходят в кислую группу ВКВС по принятой классификации [10]. В соответствии с общими закономерностями изменения свойств ВКВС и отливок на их основе в зависимости от ИП или группы ВКВС по классификации [1–4, 16] смешанные суспензии в системе боксит – ВДКС как кислые ВКВС характеризуются пониженной влажностью, повышенными значениями $C_{v,cr}$ (пониженной пористостью) и механической прочности (по сравнению с ВКВС боксита). Аналогичные закономерности изменения реотехнологических свойств были обнаружены в процессе получения ВКВС композиционного состава в системе корунд – ВДКС [34, 35].

По аналогии с суспензиями боксита закономерности изменения реотехнологических свойств в процессе получения и стабилизации ВКВС изучаемого состава в значительной мере могут быть объяснены с позиции изменения их кислотно-основных свойств, характеризующихся не только ИП, рассчитанным исходя из объемного соотношения компонентов (в данном случае ИП = 65), но и их дисперсностью. По аналогии с данными [2, 27] значительно более высокая степень дисперсности ВДКС, чем у корунда, коренным образом изменяет кислотно-основные свойства смешанных суспензий. Возможно, дисперсность частиц ВДКС в смешанной суспензии в 10–20 раз выше, чем у частиц корунда, поэтому их удельный вклад в общую удельную поверхность непропорционален их массовой или объемной доле. Характерной особенностью мокрого помола рассмотренных смешанных суспензий является значительное снижение их pH по мере измельчения, несмотря на введение щелочных разжижающих добавок. Это тоже свидетельствует об изменении кислотно-основных характеристик смешанных суспензий по мере увеличения $S_{уд}$ частиц SiO_2 их твердой фазы.

Исходя из данных, показанных на рис. 10, очевидно, что для смешанных суспензий при оценке ИП частиц твердой фазы необходимо учитывать фактор удельной поверхности каждого из компонентов. Поэтому можно предположить, что значение ИП с учетом этого фактора может увеличиваться от 65 до 80–85, т. е. в этом случае ВКВС уже находится на границе кислой (ИП = $85 \div 100$) и кислотно-амфотерных групп. Именно этим и можно объяснить кажущуюся аномалию свойств полученных суспензий и отливок на их основе.

Однако исключительно высокая роль частиц ВДКС определяется не только этим обстоятельством, но и тем, что в рассматриваемых смешанных суспензиях как при мокром помоле, так и при стабилизации протекает их гетеростабилизация [35]. Косвенным подтверждением этого эффекта являются результаты работы [53], в которой были изучены свойства водных суспензий Al_2O_3 и суспензий с использованием в качестве дисперсионной среды кремнезоля (аморфного SiO_2). Для водных суспензий Al_2O_3 в области кислых значений pH (≤ 6) характерен положительный заряд ζ -потенциала ($\zeta = 30 \div 40$ мВ), для суспензий на кремнезоле характерен отрицательный ζ -потенциал в области pH 4–10,5 (ζ от -20 до -40 мВ). При этом седиментационный объем суспензии на кремнезоле в области pH 7–10 существенно ниже, чем у водных суспензий Al_2O_3 , т. е. упаковка частиц твердой фазы в суспензиях на кремнезоле намного плотнее. По аналогии и вязкость суспензии на кремнезоле в этой области pH существенно ниже, чем у водных суспензий Al_2O_3 аналогичной концентрации. Можно предположить, что по аналогии с данными [27] и с учетом того, что значительная доля частиц ВДКС в смешанной суспензии имеет наноразмерный уровень (10–100 нм), характерным для кремнезоля в рассматриваемом случае является механизм гетеростабилизации.

Дополнительным аргументом в пользу того, что в этом отношении эффективны именно наночастицы SiO_2 , являются также исследования [54], при проведении которых изучали влияние добавок наночастиц кремнезоля разной дисперсности (5, 15, 25 и 300 нм) на показатели электрокинетического потенциала и вязкость водных суспензий глинозема (диаметр частиц 250 нм). Опыты проводили в интервале pH, в котором поверхностный заряд является положительным у Al_2O_3 и отрицательным у SiO_2 . У суспензий с малым диаметром частиц SiO_2 изоэлектрическая точка, т. е. точка соответствующая электронно-нейтральному заряду частиц, сдвигалась от pH 9 до 3 (в зависимости от диаметра частиц SiO_2). При pH 9 (первичная изоэлектрическая точка) эти смешанные суспензии характеризовались низкой вязкостью и ньютоновским характером течения. В то же время при введении крупных частиц SiO_2 (300 нм) вязкость была аномальной и высокой. Предполагается, что мелкие частицы SiO_2 (<25 нм) адсорбируются на поверхности частиц Al_2O_3 , создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. В связи с изложенным и с учетом обнаруженного эффекта значительного улучшения реотехнологических свойств суспензий представляется вполне обоснованным введение понятия

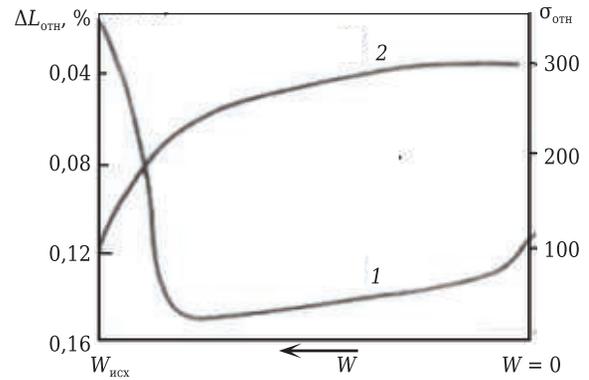


Рис. 11. Общий характер зависимостей относительных значений линейного изменения $\Delta L_{отн}$ (1) и предела прочности при изгибе $\sigma_{отн}$ (2) вяжущего на основе ВКВС кислото- и кислотно-амфотерного составов от влажности W в процессе сушки

о механизме «наностабилизации разнородных смешанных суспензий».

Следует отметить важную роль наночастиц или коллоидного компонента в ВКВС кислото- или кислотно-амфотерного состава на процесс их структурообразования в процессе сушки. Общий характер процесса структурообразования и упрочнения отливок на основе ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного и смешанного составов (содержащих ВДКС) показан на рис. 11. Прежде всего для этих вяжущих систем примечателен тот факт, что усадка отливок (вяжущего) проявляется только на первой стадии сушки (уменьшение влажности на 1–1,5 % при исходной 6–7 %). В дальнейшем наблюдается рост отливки, который составляет 10–20 % от значения предшествующей усадки [1–3]. По мере усадки на первой стадии обезвоживания существенно (в 2–2,5 раза) возрастает прочность вяжущего. Средние значения толщины поверхностной пленки на частицах, определяющей усадку, находятся в пределах 2–3 нм, т. е. порядка десяти мономолекулярных слоев жидкости. Дальнейшее обезвоживание не сопровождается существенным ростом прочности, что обусловлено, по всей видимости, напряжениями за счет сил, вызывающих рост отливок. Механизм роста отливки по мере дальнейшего обезвоживания связан с переходом порового геля (коллоидного компонента) в ксерогель. Рост отливки согласно [1–3, 16] обусловлен тем, что давление в обезвоживаемом геле может быть значительно более сильным, чем капиллярное. Синерезис геля (образование ксерогеля) приводит к коагуляционным эффектам в гелеобразных прослойках, исчезновению двойного электрического слоя и установлению непосредственных контактов между поверхностями частиц коллоидного компонента с возникновением водородных связей и трансформацией их в силоксановые. Это сопровождается необратимыми структурными из-

менениями и придает керамическим вяжущим водостойкость. Из рис. 11, кривая 1, следует, что усадка на конечной стадии сушки не превышает 0,1 %. Следует отметить, что характерный для вяжущих на основе ВКВС рост при сушке наблюдался также у образцов из глин [47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С позиций коллоидной химии рассмотрены механизмы взаимодействия между тонкодисперсными частицами в суспензиях как матричных систем БЦОБ. Охарактеризован механизм седиментационной устойчивости суспензий и показано влияние их концентрации и полидисперсности на скорость осаждения частиц. Предложено уравнение их осаждаемости, которое кардинально отличается от известного уравнения Стокса. Предложены критерии оценки эффективности применяемых в техно-

логии БЦОБ дефлокулянтов и дана сопоставительная оценка их эффективности применительно к разжижению тиксотропных ВКВС на основе боксита. Охарактеризована эффективность дефлокулянтов композиционного состава, отличающихся сложным (композиционным) органоминеральным составом по сравнению с традиционными. Показана эффективность содержания ВДКС в ВКВС композиционного состава на основе боксита или корунда. В подобном случае частицы ВДКС адсорбируются на поверхности более крупных частиц корунда или боксита и создают вокруг них своеобразный «ореол», обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. Рассмотрен общий характер зависимости показателей усадки или роста, а также прочности от влажности в процессе сушки образцов на основе ВКВС разных составов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
3. **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.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. I. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
5. **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.
6. **Banerjee, S.** Monolithic refractories : a comprehensive handbook / S. Banerjee. — Singapore : World Scientific, 1998. — 311 p.
7. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, V. R. Salvini // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
8. **Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // *Refractories World Forum.* — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
9. **Parr, Chr.** A review of bond systems for monolithic castable refractories / Chr. Parr, J. M. Auvray, M. Szepizdyn [et al.] // *Refractories World Forum.* — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 62–72.
10. **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.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 9. — С. 14–24.
12. **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.

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.

12. **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.

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.

13. **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.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 3. — С. 20–29.

14. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 5. Cement-free refractory concretes based on hydraulic alumina binders / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 374–383.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 7. — С. 25–35.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 7. Characteristics of castable mixes and their grain distribution. / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 1. — P. 41–44.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2021. — № 1. — С. 30–40.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 543 с.
17. **Фролов, Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. — М. : Химия, 1982. — 400 с.
18. Успехи коллоидной химии : сб. науч. тр. — Киев : Наукова думка, 1983. — 256 с.
19. **Дерягин, Б. В.** Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, И. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1987. — 399 с.
20. **Каплан, Ф. С.** Реологические и коллоидно-химические свойства керамических дисперсных систем / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. — Л. : Наука, 1989. — С. 125–141.
21. **Дерягин, Б. В.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. — М. : Наука, 1986. — 205 с.
22. **Kaplan, F. S.** Features of dilatant hardening of dispersions of quartz glass / F. S. Kaplan, Yu. E. Pivinskii, A. N. Saprykin // Colloid J. — 1989. — Vol. 50, № 6. — P. 937–942.
- Каплан, Ф. С.** Об особенностях дилатантного упрочнения дисперсий кварцевого стекла / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский, А. Н. Сапрыкин // Коллоидный журнал. — 1989. — № 6. — С. 1092–1098.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Sedimentation stability of ceramic slips / Yu. E. Pivinskii, R. Ya. Popil'skii // Glass and Ceramics. — 1969. — Vol. 26, № 4. — P. 232–236.
- Пивинский, Ю. Е.** О седиментационной устойчивости керамических шликеров / Ю. Е. Пивинский, Р. Я. Попильский // Стекло и керамика. — 1969. — № 4. — С. 30–33.
24. **Pivinskii, Yu. E.** Condition for the complete stability of ceramic slips / Yu. E. Pivinskii // Glass and Ceramics. — 1971. — Vol. 28, № 6. — P. 373–376.
- Пивинский, Ю. Е.** Об условиях полной седиментационной устойчивости керамических шликеров / Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1971. — № 6. — С. 34–37.
25. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and sedimentation properties of ceramic suspensions containing granular aggregates / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1972. — Vol. 13, № 3/4. — P. 264–270.
- Пивинский, Ю. Е.** Реологические и седиментационные свойства керамических суспензий с зернистым наполнителем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1972. — № 4. — С. 52–57.
26. **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.
- 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.
27. **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. 10–26.
28. **Pivinskii, Yu. E.** The effect of thinning agents on the rheological and technological properties of the bauxite HCBS system / Yu. E. Pivinskii, Yu. N. Ermak, A. V. Cherevatova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 169–175.
- Пивинский, Ю. Е.** О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, Ю. Н. Ермак, А. В. Череватова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 91–97.
29. **Pivinskii, Yu. E.** Dispersing (deflocculation) aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 201–211.
- Пивинский, Ю. Е.** Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.
30. **Pivinskii, Yu. E.** The selective thinning effect of dispersing aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 45–49.
- Пивинский, Ю. Е.** О селективном характере разжижающего эффекта диспергирующих глиноземов / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 17–21.
31. **Pivinskii, Yu. E.** A study and comparative assessment of the thinning effect in deflocculants. Part 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. — P. 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.
32. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning and plasticization of HCBS (highly concentrated ceramic binding suspension) based on high-alumina chamotte / Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 172–176.
- Пивинский, Ю. Е.** О разжижении и пластификации ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, А. В. Череватова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 25–29.
33. **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. Part 3. Effect of processing additives on pressure-induced compaction and properties of bauxite – quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.
- Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.
34. **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. — С. 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.
35. **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.

36. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–17.

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

37. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology. Part 2 / *Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 6. — P. 419–426.

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

38. **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. — 671 с.

39. **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.

40. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binder suspension (HCBS). Dispersion medium, stabilization, and binding properties / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories.* — 1987. — № 11/12. — P. 635–639.

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

41. **Pivinskii, Yu. E.** Synergetic effect of combined additions of clay and complex organomineral thinner (COMT) in ceramic concrete technology / *Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 6. — P. 691–694.

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.

42. **Баженов, Ю. М.** Модифицированные высококачественные бетоны / *Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашникова.* — М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. — 368 с.

43. **Millan, A. J.** Aging behavior of alumina casting slip / *A. J. Millan, C. A. Getierrez, M. I. Nielo [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2000. — № 5. — P. 64–68.

44. **Oliveira, I. R.** Deflocculation of Al_2O_3 -SiC suspensions / *I. R. Oliveira, P. Sepulveda, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2001. — Vol. 80, № 2. — P. 47–53.

45. **Stuart, A. R.** Dispersants for high-alumina castables / *A. R. Stuart, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2002. — № 4. — P. 36–44.

46. **Ненер, Д.** Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / *Д. Ненер.* — М.: Мир, 1986. — 487 с.

47. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 6. Comparative evaluation of natural (clay) and artificial ceramic binders (HCBS) / *Yu. E. Pivinskii, V. A.*

Doroganov, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 61, № 5. — P. 507–512.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 6. Сопоставительная оценка природных (глины) искусственных керамических вяжущих (ВКВС) / *Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры.* — 2020. — № 9. — С. 25–31.

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

49. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 25–31.

50. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite composition HCBS / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыков // Новые огнеупоры.* — 2015. — № 12. — С. 25–33.

51. **Pivinskii, Yu. E.** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / *Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

Пивинский, Ю. Е. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / *Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры.* — 2004. — № 12. — С. 62–68.

52. **Pivinskii, Yu. E.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on bauxite / *Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon // Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 5/6. — P. 205–210.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. 1. ВКВС на основе боксита / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Огнеупоры и техническая керамика.* — 2000. — № 6. — С. 21–26.

53. **Ximwer, Z.** Studying of properties of powders oxide aluminium in silicozole / *Z. Ximwer, Dongliang, T. Shougong [et al.] // J. Chin. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 29, № 1. — P. 263–266.

54. **Fisher, M. X.** Effect of silica nanoparticle on the stability of alumina / silica suspension / *M. X. Fisher, M. Colic, M. P. Rao [et al.] // J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 713–718. ■

Получено 05.05.21

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2021 г.