

Пивинский Ю.Е., д-р техн. наук, проф.  
 ООО «Научно-внедренческая фирма «Керамбет-Огнеупор»  
 Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,  
 Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,  
 Коробанова Е.В., аспирант,  
 Гливук А.С., аспирант,  
 Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ СЛОЖНЫХ СОСТАВОВ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

viktor\_onishchuk@mail.ru

В теории и практике получения высококонцентрированных керамических суспензий (ВКВС) существует достаточно полные и подробные знания, обеспечивающие представления о влиянии на их технологические параметры химической природы твердой фазы. Однако большинство исследований проводилось при получении суспензий на основе кристаллических силикатных и не силикатных материалов, за редким исключением исследовались свойства суспензий монокомпонентного аморфного материала - кварцевого стекла и смешанных суспензий, полученных с его участием. В последнее десятилетие авторами статьи проводились систематические исследования свойств суспензий на основе силикатных стекол сложных составов, которые получили название стекольных вяжущих суспензий (СВС). Сведения о свойствах СВС, как отдельной группы, входящей в общую классификацию ВКВС, позволяют дополнить и расширить представления о структуре и свойствах этих уникальных материалов.

**Ключевые слова:** ионный потенциал твердой фазы, свойства ВКВС и СВС, технологические параметры суспензий.

В работе [1] на основе аналитического обобщения многочисленных данных по получению ВКВС широкого диапазона химических составов предложена их классификация, основанная на факторе химической природы твердой фазы. По мнению автора задача предложенной классификации состоит в том, чтобы на основе выяснения сложной взаимосвязи "исходный материал - оптимальная технология - структурно-свойства" разработать общие закономерности и количественные зависимости, позволяющие прогнозировать условия получения новых

ВКВС и улучшения уже существующих. В качестве критерия, характеризующего химическую природу твердой фазы ВКВС, принят показатель ионного потенциала (ИП), определяемый как отношение заряда иона  $z$  к ионному радиусу химического элемента  $r$ , т.е.  $ИП = z/r$  [2].

Известно, что величина ИП независимо от других факторов определяет собой щелочные или кислотные свойства того или иного элемента, что следует из данных, приведенных на рис. 1 [1].

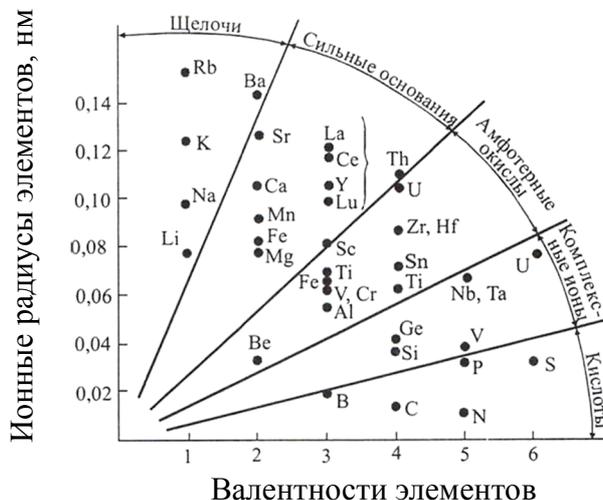


Рис. 1. Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона (по Гольшмидту с дополнениями В.В. Щербины)

В табл. 1 по обобщенным данным, приведенным в книге [1] охарактеризованы показатели ионных радиусов по данным разных ученых

и значения ИП по оксидообразующим элементам, важным в технологии керамики и огнеупоров.

Таблица 1

### Величины ионных радиусов и ионных потенциалов химических элементов

Ион*	Ионные радиусы, нм					Значение ионного потенциала			
	Гольдшмитт, 1926 г	Полинг, 1927 г	Захариясен, 1931 г.	Белов, Бокий, 1949 г.	Арене, 1952 г.	по max значениям	по min значениям	среднее	по Картледжу
Li <sup>+</sup>	<u>0,078</u>	<u>0,06</u>	0,068	0,068	0,068	12,8	16,7	14,75	12,0
Na <sup>+</sup>	<u>0,098</u>	<u>0,095</u>	0,098	0,098	0,097	10,2	10,5	10,35	10,2
K <sup>+</sup>	0,133	0,133	0,133	0,133	0,133	—	—	7,5	8,7
Be <sup>2+</sup>	0,034	<u>0,031</u>	<u>0,039</u>	—	0,035	51,3	64,5	57,9	25,4
Mg <sup>2+</sup>	<u>0,078</u>	<u>0,065</u>	0,071	0,074	0,066	25,6	30,8	28,2	17,6
Ca <sup>2+</sup>	0,106	0,099	<u>0,098</u>	0,104	0,099	18,9	20,4	19,6	14,2
Sr <sup>2+</sup>	<u>0,127</u>	0,113	0,115	0,120	<u>0,112</u>	15,7	17,8	16,7	13,3
Ba <sup>2+</sup>	<u>0,143</u>	0,135	<u>0,131</u>	0,138	0,134	14,0	15,3	14,7	12,1
Cu <sup>2+</sup>	—	<u>0,096</u>	—	0,080	<u>0,072</u>	20,8	25,0	22,9	10,2
Cd <sup>2+</sup>	<u>0,103</u>	<u>0,097</u>	—	0,099	<u>0,097</u>	19,4	20,6	20,0	14,4
B <sup>3+</sup>	—	<u>0,020</u>	<u>0,024</u>	0,020	0,023	125,0	150,0	137,5	38,7
Al <sup>3+</sup>	<u>0,057</u>	<u>0,050</u>	0,055	0,057	0,051	52,6	60,0	56,3	24,5
La <sup>3+</sup>	<u>0,122</u>	0,115	0,106	<u>0,104</u>	0,114	24,6	28,8	26,7	16,1
Gr <sup>3+</sup>	<u>0,065</u>	—	—	0,064	<u>0,063</u>	46,1	47,6	46,8	—
Fe <sup>3+</sup>	<u>0,067</u>	—	—	0,067	<u>0,064</u>	44,8	46,9	45,8	1,8
C <sup>4+</sup>	<u>0,015</u>	0,015	0,019	<u>0,20</u>	0,016	20,0	26,6	23,3	51,6
Si <sup>4+</sup>	<u>0,039</u>	0,041	<u>0,044</u>	0,039	0,042	90,0	100,4	96,2	31,3
Ti <sup>4+</sup>	0,064	<u>0,068</u>	<u>0,062</u>	0,064	0,068	58,8	64,5	61,1	24,3
Zr <sup>4+</sup>	<u>0,087</u>	<u>0,080</u>	<u>0,079</u>	0,082	0,079	46,0	50,6	48,3	22,4
Mn <sup>4+</sup>	<u>0,052</u>	—	—	0,052	0,060	66,6	76,9	71,7	—
P <sup>5+</sup>	—	—	<u>0,030</u>	<u>0,040</u>	—	166,7	125	145,85	—

\* - приведены данные по оксидообразующим элементам, важным в технологии керамики и стекла

Впервые о попытках получения суспензий путем помол в жидкой фазе боя тарного и листового стекла, содержащих 68–72 мас. % SiO<sub>2</sub> и 14–16 мас. % R<sub>2</sub>O было заявлено В.А. Бевзом [3] в 1991 г. Им было установлено, что уже на начальных стадиях измельчения значение pH поднимается выше 11, что приводило к сильнейшей тиксотропии и повышению влажности суспензий более 30 %. При этом пористость отливок превышала 30 %. Полученные суспензии использовали в качестве добавок (15–20 %) в суспензии кварцевого песка, которые применяли для изготовления посуды (кувшины, кружки и т.п.), которая спекалась при 800–1000 °С. Материал изделий характеризовался водопоглощением 3–10 % и обладал пределом прочности при изгибе 20–50 МПа [3].

В дальнейшем было установлено, что из суспензий с относительно большой объемной концентрацией твердой фазы C<sub>v</sub>, полученных на основе стекла, содержащих менее 7–9 мас. % R<sub>2</sub>O можно изготовить исходный полуфабрикат (отливку) с пористостью менее 20 %. Минимальная же пористость отливки была получена из суспензий на основе боросиликатных стекол, химический состав которых характеризуется весьма высоким значением ионного потенциала

(ИП), составляющим 88,62 и 90,78 соответственно.

В табл. 2 приведены не только показатели ИП для ионов тех оксидов, которые присутствуют в составе исходных материалов, но и относительная доля их ИП в общем (суммарном) его показателе. С учетом того, что различные авторы (Гольдшмитт, Полинг, Белов) приводят в литературе различные значения ионных радиусов (табл.1), то для расчета ИП анализируемых материалов в представленной работе использовались усредненные значения [1].

Свойства отливок из боросиликатных стекол в значительной степени были обусловлены высоким содержанием в них B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл.2), поскольку значение ИП для бора (табл.1) имеет максимальное значение – 150.

Согласно классификации Ю.Е. Пивинского высококонцентрированные керамические вязущие суспензии (ВКВС), обладающие значением ИП 85–100, относятся к кислым [1, 4, 5] и характеризуются максимально возможной объемной концентрацией и минимальной пористостью полуфабриката. Исходя из этого, и для суспензий на основе боросиликатных стекол, характеризующихся «кислым» составом твердой фазы, следовало ожидать получение суспензий с повышенной концентрацией твердой фазы, что и

было экспериментально подтверждено в работе [3].

Таблица 2

### Химические составы и расчетные значения ИП боросиликатных стекол

Оксид	Значение ИП оксида	Состав стекла, №			
		Состав №1 (окрашенное)		Состав №2 (бесцветное)	
		содержание, мас.%	доля ИП	содержание, мас.%	доля ИП
SiO <sub>2</sub>	96	64	61,44	74	71,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	1	0,56	2	1,12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	15	22,5	11	16,5
ZnO	24	13	3,12	5	1,12
CdO	20	1	0,20	1	0,20
Na <sub>2</sub> O	10,3	5	0,51	7	0,72
Se	29	1	0,29	–	–
Значение ИП стекол			88,62		90,78

При изучении суспензий боросиликатных стекол была достигнута концентрация твердой фазы,  $C_v$ , равная 0,66. Пористость отливок составляла 13–16 %, предел прочности при изгибе,  $\sigma_{изг}$ , высушенных образцов составил 1,5–2, 5 МПа.

Полученные суспензии из боросиликатного стекла в смеси с ВКВС кварцевого песка использовали в качестве литейных систем при формовании посуды. После термообработки композиций с различным соотношением компонентов в системе «ВКВС кварцевого песка/суспензия боросиликатного стекла» было установлено, что оптимальные образцы, обладающие минимальной пористостью (< 1 %) и максимальным значением предела прочности при сжатии (80–100 МПа), получались при содержании в системе 25–26 % ВКВС кварцевого песка, а оптимальная температура обжига составила 850 °С [3]. Наряду с этим, отмечена эффективность совместного «мокрого» измельчения боросиликатного стекла и кварцевого песка при влажности системы в пределах 13,5–15%.

В рассматриваемом аспекте несомненный интерес представляют результаты исследований, касающиеся изучения влияния состава смешанных суспензий с различным химическим составом и, соответственно, значением ИП на характеристики полуфабрикатов и материалов на их основе. Речь идет об исходных суспензиях кварцевого и литийалюмосиликатного стекол [6], твердые частицы которых характеризуются значением ИП 96,2 и 80,1 соответственно. Вполне закономерно, что значение пористости отливок на их основе (из суспензии кварцевого стекла менее 12 %, из суспензии литийалюмосиликатного стекла в интервале 13,5–14 %) различаются пропорционально разнице в показателях ИП стекол в твердом состоянии. Аналогичным образом для этих суспензий отмечено и отличие в показателях  $C_v$ . При сопоставимых значениях их

вязкости суспензия кварцевого стекла характеризуется значением  $C_v=0,74$ , а литийалюмосиликатного стекла – 0,71.

Между тем, для определенных составов смешанных суспензий (30–40% кварцевого стекла и 60–70% литийалюмосиликатного) отмечены пониженные значения пористости отливки (около 11%) даже по сравнению с таковыми для суспензий кварцевого стекла. Такой эффект объясняется тем обстоятельством, что исходные суспензии характеризуются существенно отличающимся (повышенным примерно в 3 раза) содержанием сверхтонких (менее 1 мкм) частиц стекол. Если говорить о дисперсионном составе частиц бинарных (смешанных) суспензий, то можно отметить факт его оптимизации, т.е. достижения полифракционного состава, обеспечивающего более плотную «упаковку» твердых частиц в жидкой фазе, способствующую достижению пониженной пористости отливок.

Весьма значимыми являются исследования, направленные на реализацию принципов получения ВКВС, применительно к изготовлению высокодисперсных и достаточно концентрированных ( $C_v=0,59$ ) стекольных суспензий [7, 8]. В качестве исходного материала использовался стекольный бой тарного и листовых стекол, содержащих, мас. %: 72 SiO<sub>2</sub>; 14% R<sub>2</sub>O; 11 RO; 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вследствие высокого содержания в составе стекол щелочных оксидов, суспензии на их основе имеют максимально возможное для сходных систем значение pH, равное 12–12,2. При этом следует отметить, что в процессе мокрого помола боросиликатного стекла [3] значение pH суспензии находилось в пределах 8–8,3. Столь существенная разница pH суспензий сопоставляемых стекол объясняется тем, что в составе последних содержание щелочных (R<sub>2</sub>O) оксидов ниже, чем в составах листового стекла, а щелочноземельные (RO) отсутствуют вовсе (табл. 2), но в значительном количестве присут-

ствуется кислород  $V_2O_5$ . Различия в химическом составе обуславливают соответствующую разницу и в значениях ИП этих стекол (74,75 для тарного и 90,78 для бесцветного боросиликатного стекла). И если суспензии последнего по известной классификации ВКВС относятся к кислым (ИП > 85), то суспензии тарного стекла – к кислотнo-амфотерным (ИП в пределах 60–85).

Отмеченная разница в значениях ИП твердой фазы суспензий сопоставляемых стекол определяет и возможные их технологические параметры – объемную концентрацию, пористость отвержденных заготовок и др. Так образцы отвержденных по механизму поликонденсации суспензий, полученных из листового стекла с объемной концентрацией твердой фазы ( $C_v$ ), равной = 0,59 [7, 8], имеют значения кажущихся пористости и плотности  $P_{\text{каж}} = 22,9 \%$  и  $\rho_{\text{каж}} = 1,66 \text{ г/см}^3$ , соответственно. Поскольку истинная плотность листового стекла ( $\rho_{\text{ист}}$ ) составляет порядка  $2,5 \text{ г/см}^3$ , то относительная плотность образцов ( $\rho_{\text{ист}}$ ) составляла около  $0,665 \text{ г/см}^3$ , т.е. их истинная пористость ( $P_{\text{ист}}$ ) находилась в пределах 33 %, при этом закрытая пористость ( $P_3$ ) составляла порядка 10 %, следовательно полученный материал гидратирован.

В отличие от рассмотренных суспензий на основе промышленных составов стекол в рассматриваемом аспекте определенный интерес представляет «природное» стекло вулканического происхождения – перлит [9, 10].

Проведенные в предшествующие годы исследования по получению ВКВС на основе перлита показали перспективность их применения для самых разнообразных направлений силикатного материаловедения. Практическая значимость исследований по получению ВКВС перлита и их применению в качестве компонента керамических масс состоит не только в возможности существенного понижения температуры

обжига изделий технической керамики, но и в эффективном применении для других сфер. Известно, например, что на основе перлита синтезированы промышленные стекла для производства низковольтных изоляторов энергосетей, получены стеклокристаллические материалы, обладающие высокой твердостью, большей, чем у стали [9].

Одной из интересных особенностей состава перлитов является содержания в их составе гидратированной воды, потери которой после прокаливания составляют порядка 4 %. Исходный перлит характеризуется определенной (обычно до 6%) открытой пористостью и меньшей ( $2,35 \text{ г/см}^3$ ), чем у боя керамики ( $2,65 \text{ г/см}^3$ ) плотностью.

Перлиты по своему составу близки к полевым шпатам, являющимся одним из трех базовых компонентов сырьевых смесей для производства электрофарфора. Полевые шпаты или пегматиты чаще всего содержат, мас. %: 65–75  $\text{SiO}_2$ , 10–20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10–18  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  [11]. Преимуществом перлита как компонента ВКВС для получения алюмосиликатной керамики состоит в его стеклообразной структуре, способствующей ускорению процесса мокрого измельчения и в возможности целенаправленного регулирования содержания в суспензиях ультрадисперсных частиц. Последние, как будет показано ниже, выполняют в ВКВС сложного химического состава роль стабилизатора, препятствующего седиментации твердых частиц. Кроме того перлиты в данном случае можно рассматривать и как плавление, способствующий значительному снижению температуры обжига материала [11]. В табл.3 [10] приведен химический состав исходных материалов (бой керамики, перлит) и ВКВС смешанного состава (80 % керамики и 20 % перлита).

Таблица 3

Химический состав и показатели ИП твердой фазы ВКВС исследованных составов

Оксид	Значение ИП	Керамика		Перлит		Смесь с 20% перлита	
		содержание, мас. %	доля ИП	содержание, мас. %	доля ИП	содержание, мас. %	доля ИП
$\text{SiO}_2$	96,2	67	64,45	76	73,1	68,8	66,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	56,3	22	12,38	13,9	7,83	20,4	11,5
$\text{CaO}$	19,6	4	0,78	0,87	0,17	3,4	0,67
$\text{MgO}$	28,2	2,1	0,59	0,32	0,09	1,75	0,49
$\text{Na}_2\text{O}$	10,35	0,7	0,07	4,6	0,48	1,48	0,15
$\text{K}_2\text{O}$	7,5	3,4	0,25	3,6	0,27	3,44	0,26
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	45,8	0,8	0,36	0,72	0,33	0,78	0,36
Значение ИП:		керамики	78,9	перлита	82,3	смеси	79,6

С точки зрения получения ВКВС химический состав материалов (в особенности боя керамики) является весьма сложным, поскольку

наряду с кислым ( $\text{SiO}_2$ ) и амфотерным ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) оксидами содержит как щелочные ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), так и щелочноземельные ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) оксиды.

Каждая из групп перечисленных оксидов оказывает специфическое влияние на технологию получения ВКВС и их реотехнологические свойства.

Из табл. 1 следует, что перлит характеризуется суммарным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 90 %, которые наряду с другими оксидами обладают максимальными индивидуальными показателями ИП, причем их суммарная доля в его значении для керамики и перлита составляет 97,3 и 98,3 % соответственно. Поэтому, несмотря на весьма сложный состав ВКВС на основе рассматриваемых материалов, согласно предложенной классификации [1, 4, 5] керамических вяжущих, они относятся к классу кислотно-амфотерных, которые определяется значением ИП преимущественно входящих в состав оксидов.

В представленных результатах исследований в качестве «затравочной» суспензии, получаемой на первом этапе, использовался ВКВС на основе перлита, характеризующейся содержанием частиц с размером  $> 63$  мкм порядка 2 % и значением объемной концентрации твердой фазы ( $C_v$ ) в интервале 0,65–0,67.

Процесс измельчения производился в течение 7 ч, среда характеризовалась щелочной ( $\text{pH}=9,3$ ) реакцией. Реологическая характеристика «затравочной» ВКВС перлита представленная на рис. 2 свидетельствует о ее тиксотропно-дилатантном характере течения и весьма низком значении вязкости разрушенной тиксотропной структуры – при увеличении значения скорости  $\dot{\epsilon}$  с 1 до  $100 \text{ с}^{-1}$  вязкость системы уменьшается примерно в 10 раз.

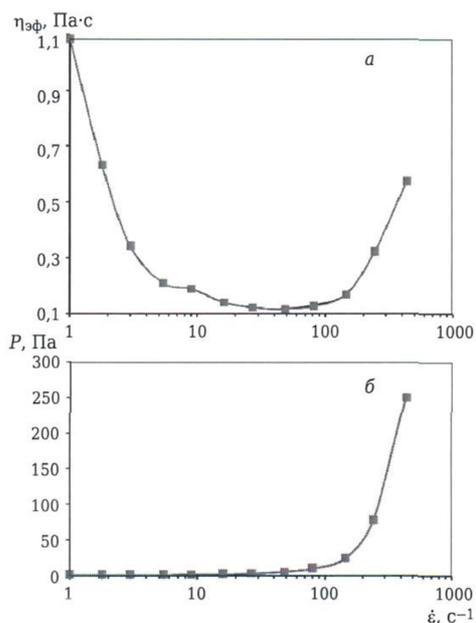


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  (а) и напряжения сдвига  $P$  (б) от скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  ВКВС на основе перлита ( $C_v=0,66$ )

При этом дилатантный характер течения проявляется незначительно – при увеличении значения  $\dot{\epsilon}$  до  $500 \text{ с}^{-1}$  значение эффективной вязкости ( $\eta_{\text{эф}}$ ) увеличивается примерно в 6 раз. Весьма низкие значения как эффективной вязкости, так и условной ( $6,5^\circ\text{E}$ ) свидетельствуют о том, что на основе перлита можно получить ВКВС с  $C_v = 0,72-0,75$ . Значения пористости отливок ( $P_{\text{отл}}$ ), полученных из перлита, находились в интервале 17–18 %. Столь высокие значения  $C_v$  и низкие –  $P_{\text{отл}}$  вполне объяснимы с учетом того, что значение ИП перлита, как следует из табл. 3 составляет 82,3, т.е. находится в области значений на границе кислых и кислотно-амфотерных ВКВС.

Закономерности изменения технологических и реологических свойств рассматриваемых ВКВС в значительной степени могут быть объяснены с позиций изменения в процессе помола их кислотно-основных свойств, характеризующихся показателем ионного потенциала [10]. Так, для ВКВС боксита, характеризующейся сложным составом твердой фазы, значения ИП, в зависимости от колебаний его химического состава, составило 60–63. Таким образом, значения ИП ВКВС боксита находятся на границе кислотно-амфотерной (60–85) и амфотерной (40–60) групп.

Весьма важным в представлении о структуре и свойств ВКВС является содержание в них коллоидной составляющей на основе высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС), введение или «наработка» в процессе помола которой коренным образом изменяет кислотно-основные свойства смешанных суспензий. Обусловлено это тем, что реакции кислотно-основного взаимодействия между твердой и жидкой фазами происходят на поверхности их раздела и поэтому определяющим в этом процессе являются не только объемное соотношение компонентов, но и величина межфазной поверхности. Дисперсность частиц ВДКС в смешанной суспензии существенно выше дисперсности частиц твердой фазы, поэтому их удельный вклад в общую удельную поверхность непропорционален их массовой или объемной доле. Последнее проанализировано на основании результатов, приведенных на рис. 3 [13], построенном из предположения, что удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$  частиц  $\text{SiO}_2$  и боксита (в случае ВКВС сложного состава на основе кварцевого стекла и боксита) различаются в 10–20 раз по массовой характеристике  $S_{\text{уд}}$  или 6–12 раз по объемной. Например, верхняя кривая области 1 или нижняя кривая области 2 (рис. 3), отвечают условию, что значение  $S_{\text{уд}}$  ВДКС и боксита соответствуют 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 м<sup>2</sup> (или 22 и 3,7 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>). В зависимости от дисперсности вводимого при помоле кварцевого стекла и условий процесса

«мокрого» помола соотношение дисперсности компонентов на конечной стадии предположительно находится в пределах, показанных на рис. 3.

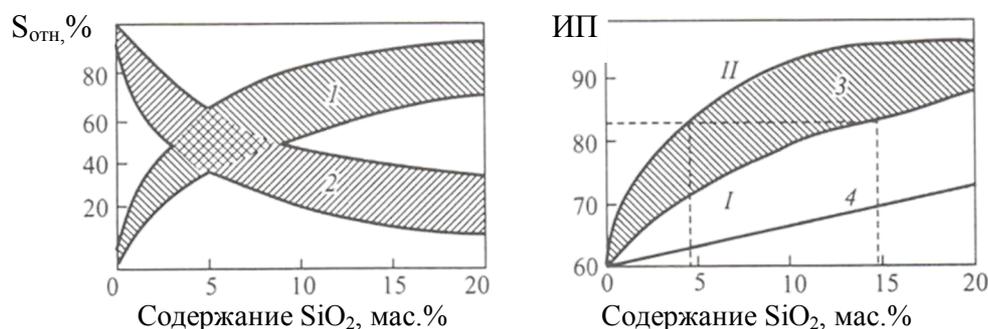


Рис. 3. Влияние массового содержания высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС)

В ВКВС боксита на область значений относительной доли удельной поверхности твердой фазы  $S_{уд}$ , соответствующей ВДКС (область 1) и боксита (область 2), значений ионного потенциала (ИП), рассчитанного с учетом  $S_{уд}$  (область 3) и по объемному содержанию компонентов в смешанной суспензии (прямая 4)

Из всего рассмотренного очевидно, что наиболее объективная характеристика ИП как для данного, как и многих других случаев, должна учитывать фактор удельной поверхности компонентов смешанной суспензии [14]. С учетом этого рассчитана и приведена (рис. 3) область 3 значений ИП по удельному вкладу  $S_{уд}$  компонентов ВКВС, которая наглядно показывает значительную разницу между значениями ИП области 3 и рассчитанными по объемному содержанию компонентов (рис. 3, прямая 4). Из указанной информации следует, что уже при содержании 5–15 мас.% или 8–25 об.% ВДКС (плотность ВДКС ниже плотности боксита) смешанные суспензии характеризуются ИП = 85, т.е. переходят в кислую группу ВКВС, по принятой классификации [1, 2, 4].

Немаловажен и вклад в динамику изменения в ходе помола таких характеристик материала, как его однородность, твердость и хрупкость, которые во многом определяют эффективность его диспергации при помоле. Так в связи с неоднородной структурой некоторых материалов, например боксита, скорость измельчения отдельно взятых фрагментов может различаться, поэтому при получении ВКВС боксита более тонкие, в сравнении с частицами  $Al_2O_3$ , частицы, обогащенные  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и  $CaO$  (глинистые минералы) характеризуются ИП, равным 45,27 и 19, и вносят определенный противоположный эффект – снижают общее значение ИП ВКВС. Но в силу их низкого содержания в составе ВКВС, их вклад в изменении ИП гораздо ниже, чем вклад ВДКС.

Весьма важной характерной особенностью процесса формирования структуры ВКВС явля-

ется значительное снижение их pH по мере увеличения удельной поверхности твердой фазы в результате помола, даже, 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.

Вполне вероятно, что в рассматриваемых суспензиях, как в процессе мокрого помола, так и при их стабилизации, протекает процесс гетеростабилизации [10]. Косвенным подтверждением этого эффекта являются результаты исследований, в которых были изучены как свойства водных суспензий  $Al_2O_3$ , так и полученных в среде кремнезоля [15]. Для водных суспензий  $Al_2O_3$  в области кислых значений pH ( $\leq 6,0$ ) характерен положительный заряд  $\xi$ - потенциала ( $\xi = 30-40$  мВ), для суспензий со средой кремнезоля в области значений pH = 4–10,5 характерен отрицательное значение  $\xi$ - потенциала, расположенное в интервале – 30–40 мВ.

Яркой противоположностью изменения pH, является «мокрый» помол многокомпонентных стекол, где в конечном итоге значение pH, как отмечалось выше, достигает значений 12–12,2 в зависимости от исходного состава стекла.

**Выводы.** При обобщении приведенных данных следует отметить, что технологические параметры суспензий различных вещественных составов во многом определяются не только химическим составом твердой фазы, но и его однородностью, а также твердостью и хрупкостью, определяющих эффективность помола и сопровождающейся при этом скоростями миграции

частиц твердой фазы в жидкую и массообменных процессов при гетеростабилизации.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание в 2-х томах. Т.1. Книга 1. Общие вопросы технологии. 2-е изд. М.: Теплотехник, 2004. 448 с.
2. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 545 с.
3. Бевз В.А., Храновская В.М. Шликерные стеклокремнеземистые материалы //Стекло и керамика. 1991. №7. С. 2–4.
4. Пивинский Ю.Е. Высококонцентрированные керамические вязущие суспензии. Исходные материалы, свойства, классификация // Огнеупоры. 1987. №4. С. 8–20.
5. Пивинский Ю.Е. Реология дисперсных систем. ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: Избранные труды: Том 3. СПб.: Политехника, 2012.
6. Суздальцев Е.И. Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Исследование процесса формования заготовок из смешанных суспензий на основе литийалюмосиликатного и кварцевого стекол //Новые огнеупоры, 2008, №8. С. 34–42.
7. Онищук В.И., Жерновая Н.Ф. Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №3. С. 104–108.

8. Онищук В.И., Месяц М.В., Евтушенко Е.И., Дороганов В.А. Особенности высококонцентрированных вязущих суспензий на основе керамических материалов и силикатных стекол//Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №10. С. 21–26.

9. Будников П.П., Рохваргер А.Е. Вулканические водосодержащие стекла. М.: Знание, 1969. 32 с.

10. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Горбачев Д.В., Стрельцов С.А. Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть 1//Новые огнеупоры. 2013. №2. С. 30–41 .

11. Горбунов Г.И., Звездин Д.Ф. Керамическая плитка. Технология производства и новые предложения//Российский химический журнал. Т XLVII (2003) №4. Химия современных строительных материалов. С. 55–60.

12. Будников П.П., Балкевич В.Л., Бережной А.С и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. Под ред. П.П. Будникова и Д.П. Полубояринова. М.: Стройиздат, 1972. 552 с.

13. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Т.2. СПб.: Стройиздат, 2003. С. 215–226.

14. Дороганов Е.А., Реотехнологические свойства ВКВС смешанного состава. Автореф. дис. канд. техн. наук. Белгород. 2001. 16 с.

15. Овчинников М.П., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем. Киев.: «Наукова думка», 1972. 121 с.

---

**Pivinsky Yu.E., Onishchuk V. I., Doroganov V.A., Korobanova E.V., Glivuk A.S., Yevtushenko E.I.**  
**DEPENDENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS CERAMIC AND GLASS**  
**THE KNITTING HIGH CONCENTRATION SUSPENSIONS OF DIFFICULT**  
**STRUCTURES FROM THE CHEMICAL NATURE OF THE FIRM PHASE**

*In the theory and practice of receiving ceramic suspensions of high concentration (CSHC) exists rather full and detailed knowledge providing ideas of influence on their technological parameters of the chemical nature of a firm phase. However the majority of researches was conducted when receiving suspensions on the basis of crystal silicate and not silicate materials, properties of suspensions of the mono component amorphous material - the quartz glass and the mixed suspensions received with its participation were with rare exception investigated. In the last decade authors of article conducted systematic researches of properties of suspensions on the basis of silicate glasses of difficult structures which received the name of the glass knitting suspensions (GKS). Data on SVS properties as the separate group entering the general classification of VKVS allow adding and expanding ideas of structure and properties of these unique materials.*

**Key words:** ionic potential of a firm phase, CSHC and GKS property, technological parameters of suspensions.

---

**Пивинский Юрий Ефимович**, доктор технических наук, профессор, научный руководитель ООО «Научно-внедренческой фирмы «Керамбет-Огнеупор».  
 Адрес: Россия, 191002, Санк-Петербург, а/я 10/2.  
 E-mail: pivinskiy@mail.ru

**Онищук Виктор Иванович**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики» Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
 Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46  
 E-mail: viktor\_onishchuk@mail.ru

**Дороганов Владимир Анатольевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики»

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru

**Коробанова Елена Викторовна**, аспирант кафедры «Технология стекла и керамики»

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: elvion@mail.ru

**Гливук Андрей Сергеевич**, аспирант кафедры «Технология стекла и керамики»

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: aglivuk@gmail.com

**Евтушенко Евгений Иванович**, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Технология стекла и керамики»

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: naukaei@mail.ru