

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение*

Кардинальным отличием зернового состава бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) от низко- и сверхнизкоцементных является наличие в их составе до 2–3 % наночастиц ($< 0,1$ мкм), определяющих повышенную реакционную активность. При выборе оптимального зернового состава БЦОБ для достижения плотнейшей упаковки частиц чаще всего пользуются «идеальными» кривыми в соответствии с уравнениями Андреасена и Фурнаса. Рассмотрена специфика применения при получении БЦОБ пористых заполнителей. Прочность керамобетонов с пористыми заполнителями существенно превышает прочность самих заполнителей.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), низко- и сверхнизкоцементные бетоны (НЦОБ, СНЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, заполнители, наночастицы, полидисперсность, удельная поверхность, уравнения Андреасена и Фурнаса.

Все разновидности бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) характеризуются исключительной полидисперсностью и преимущественно многокомпонентным составом [1–10]. Поэтому с общей материаловедческой точки зрения их вполне обоснованно можно рассматривать как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы при их получении на макроуровне более удобно рассматривать как дисперсные бинарные системы, состоящие из двух компонентов или фаз: дисперсионной среды (ВКВС, вяжущей системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя).

Сформировавшийся огнеупорный бетон является композиционным материалом, состоящим из матрицы (дисперсионной среды) и заполнителя. Условно допускается, что среда (матрица) обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей лишь ограниченно (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой. В зависимости от типа и состава огнеупорного бетона объемное содержание фаз может колебаться в широких пределах: 25–60 % (матрица) и 40–75 % (заполнитель) [11, с. 254].

Отличительным признаком вяжущих или матричных систем как керамобетонов, так и других видов БЦОБ является предельно высокая степень их объемной концентрации, достигаемая полидисперсным составом частиц твердой фазы, а также оптимальной дефлокуляцией (разжижением). В этой связи за рубежом для этой группы бетонов иногда применяется термин defloculated castable — разжижаемые бетоны.

Отличительным признаком вяжущих или матричных систем как керамобетонов, так и других видов БЦОБ является предельно высокая степень их объемной концентрации, достигаемая полидисперсным составом частиц твердой фазы, а также оптимальной дефлокуляцией (разжижением). В этой связи за рубежом для этой группы бетонов иногда применяется термин defloculated castable — разжижаемые бетоны.

ПРИНЦИПЫ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВОВ И КРИВЫЕ ИХ ЗЕРНОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Выбор зернового состава огнеупорных бетонов обусловлен как технологическими, так и эксплуатационными требованиями. С учетом требований минимальной водопотребности бетонной смеси и минимальной пористости бетона ставится задача их получения с предельно плотной упаковкой компонентов. С другой стороны, бетонные смеси должны обладать требуемыми технологическими свойствами (подвижностью и удобоукладываемостью при оптимальных режимах формования, отсутствием значительной дилатансии, препятствующей перемешиванию и укладке). Кроме того, выбор оптимального зернового состава способствует экономии вяжущего, как более дорогого компонента. Во многих случаях применения огнеупорных бетонов справедливо также положение, что избыток вяжущего ухудшает свойства бетона.

Принципиально в технологии не только низкоцементных (НЦОБ) и сверхнизкоцементных

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



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

бетонов (СНЦОБ), но и БЦОБ рассматриваются два основных принципа подбора зерновых составов, направленных на максимальное снижение пустотности: непрерывные зерновые составы, основанные на непрерывном заполнении объема зернами всех размеров от некоторой верхней границы $D_{\max}$ до размера, близкого к нулю; прерывные зерновые составы, у которых между зернами определенных заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют [6, 12, 13].

Если первый принцип подбора зерновых составов характерен для исходных ВКВС и многих видов огнеупорных бетонов, то второй — для получения бетонов с жесткофиксированным каркасом (ЖФК) заполнителя, а также некоторых саморастекающихся бетонов. Для бетонов и керамобетонов всех составов матричная система всегда должна характеризоваться высокой степенью полидисперсности. Огнеупорный заполнитель тоже характеризуется преимущественно полидисперсным составом. Для количественной характеристики степени полидисперсности не только ВКВС и бетонов, но и огнеупорных заполнителей был предложен и широко применяется коэффициент полидисперсности $K_{\Pi} = K_{80}/K_{20}$, определяемый отношением на интегральных кривых 20 %-ного содержания крупных фракций (K_{80}) к такому же содержанию мелких фракций (K_{20}) [3, 6, 12, 15].

Несмотря на общие принципы выбора зерновых составов, зерновые составы всех разновидностей БЦОБ кардинально отличаются от зерновых составов как НЦОБ, так и СНЦОБ. Последнее на сопоставительном примере СНЦОБ и БЦОБ (керамобетонов) корундового состава следует из рис. 1 [16]: принципиальное различие между ними заключается в составе матричной системы. При получении НЦОБ и СНЦОБ матричная система, как правило, состоит из реактивного глинозема, микрокремнезема, ВГЦ и ряда добавок, вводимых в виде порошков. В керамобетонах аналогичного состава весь объем матричной системы представлен ВКВС композиционного состава, полученной одностадийным совместным мокрым измельчением базового корундосодержащего материала (электрокорунд, боксит, высокоглиноземистый шамот или их смеси) и 10–12 % высокодисперсного кварцевого стекла — ВДКС [8, 12, 13]. Кардинальное различие дисперсности и состава матричных систем сопоставляемых бетонов в качестве примера показано на рис. 1.

На рис. 1 в двойной логарифмической шкале показаны интегральные кривые зернового распределения саморастекающегося СНЦОБ на основе электрокорунда с $d_{\max} = 4$ мм, содержащего 1,5 % высокоглиноземистого цемента, а также около 10 % микрокремнезема [4, с. 130] и крупнозернистого корундового керамобетона с $d_{\max} = 10$ мм [17, 18]. Принципиальное различие

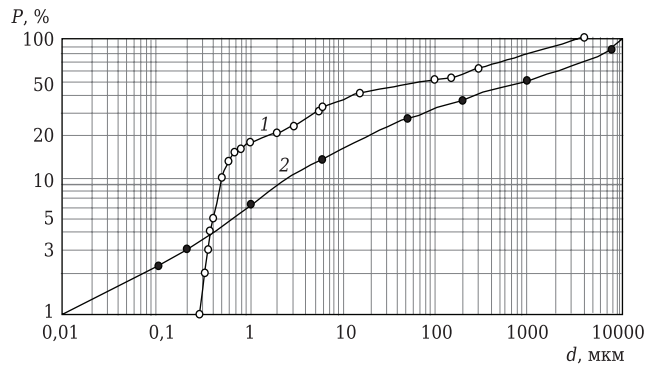


Рис. 1. Интегральные кривые зернового распределения СНЦОБ корундового состава (1) и корундового керамобетона (2)

сопоставляемых бетонов состоит в содержании и распределении самых тонких частиц в их составе: СНЦОБ содержит около 19 % ультратонких частиц (0,3–1 мкм), что почти в 3 раза больше, чем у керамобетонов (6,5 %). Однако в керамобетоне содержится 2,4 % наночастиц ($< 0,1$ мкм), которые вовсе отсутствуют в СНЦОБ, как и ультратонкие частицы (0,1–0,3 мкм). При этом распределение частиц в области 1–100 мкм и заполнителя для сравниваемых бетонов вполне сопоставимо. Из анализа вклада удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ твердой фазы разных групп фракций в составе керамобетона (см. рис. 1) следует, что основной вклад в удельную поверхность (а соответственно, и в реакционную активность системы) вносят наночастицы ($< 0,1$ мкм) и ультратонкие частицы (0,1–1,0 мкм) — 70 и 22 % соответственно, т. е. их суммарный вклад в $S_{\text{уд}}$ формовочной системы составляет 92 % при массовом 7 % [16].

Оптимальное содержание наночастиц в составе разных видов БЦОБ существенно влияет как на реотехнологические свойства исходных бетонных систем, так и на структуру и эксплуатационные характеристики бетонов [3–12, 16–19]. В отличие от керамобетонов, содержащих наночастицы, синтезированные в процессе получения ВКВС [3, 6, 12, 16], в БЦОБ на кремнезольных связующих [7, 9, 19] или глиноземистых гидравлических вяжущих [5, 7, 10, 19] наночастицы SiO_2 или Al_2O_3 вводятся в виде предварительно полученных коллоидных растворов (кремнезоль) или высокодисперсных порошков Al_2O_3 с $S_{\text{уд}}$ до 200 м²/г.

При проектировании и изготовлении бетонных смесей для огнеупорных бетонов чаще всего применяют смеси непрерывного состава, являющиеся более технологичными по сравнению со смесями прерывного состава. Для повышения эффективности упаковки подобных полидисперсных систем часто используют уравнения, определяющие характеристику зернового распределения и представляемые кривыми относительного зернового распределения. Эти кривые показывают отношение объемного содержания

разных фракций к их максимальному размеру $D_{\max}$ и позволяют тем самым сравнивать реальные зерновые составы с «идеальными», предложенными с учетом достижения плотнейшей упаковки, например с кривыми Андреасена, Литцова, Фуллера, Баломея, Фурнаса, Функа – Дингера [1–6, 14, 15, 19–26], которые применяют при выборе зерновых составов в технологии керамики и огнеупоров. Кривые оптимального относительного распределения соответствуют наиболее плотной укладке частиц.

При выборе составов огнеупорных бетонов чаще всего используют уравнение Андреасена, которое описывает «идеальное» зерновое распределение, представляющее собой рациональную зависимость количественного выхода фракций от размера зерна, и имеет следующий вид:

$$X_i = (d_i/D_{\max})^q \cdot 100,$$

где X_i — суммарный выход, %, фракций, размер которых менее d_i ; $D_{\max}$ — максимальный размер зерна в данной системе; q — показатель степени как коэффициент распределения, зависящий от ряда факторов, и прежде всего от метода формирования бетонов.

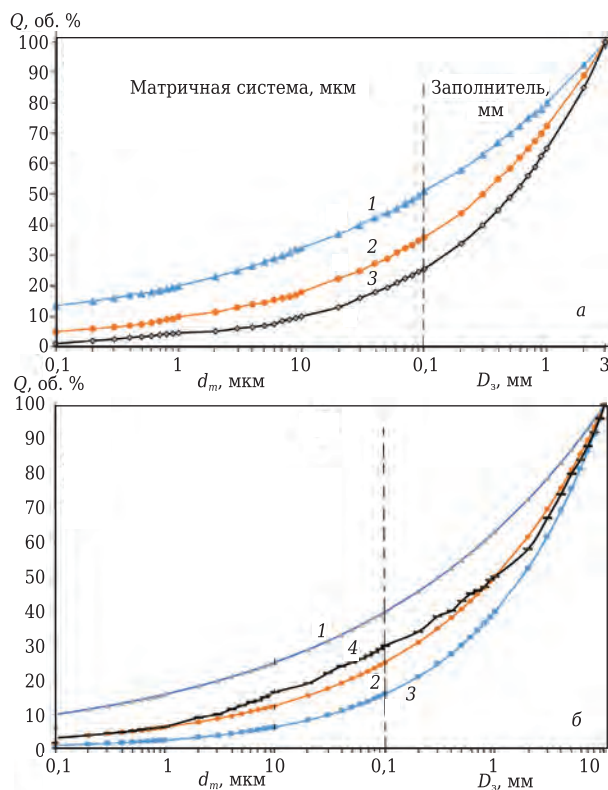


Рис. 2. Интегральные кривые зернового распределения частиц в формовочных системах для получения среднезернистых с $D_{\max} = 3$ мм (а) и крупнозернистых с $D_{\max} = 10$ мм (б) огнеупорных бетонов в соответствии с расчетами по уравнению Андреасена при q , равном 0,20 (1), 0,30 (2) и 0,40 (3); 4 — реальный зерновой состав при получении вибролитых корундовых керамобетонов с исходной влажностью 3,8 %

Если изобразить эту зависимость графически в двойных логарифмических координатах, то уравнение Андреасена покажет прямую линию с наклоном, характеризующим показатель q . Как следует из рис. 1, для кривой 2 (корундовый керамобетон) наблюдается близкая к прямолинейной зависимость содержания частиц от их размера. Для кривой 1 (СНЦОБ) подобная зависимость отмечается до размера частиц более 1 мкм. Для литых (саморастекающихся) бетонов показатель q обычно находится в интервале 0,20–0,25, для вибролитых — в интервале 0,25–0,30, для вибропрессованных, прессованных и вибропневмотрамбованных — в интервале 0,32–0,40.

Используя уравнение Андреасена и исходя из заданного $D_{\max}$ заполнителя, можно рассчитать оптимальное суммарное содержание в смеси мелкодисперсных частиц матричной системы. Граничное или максимальное значение размера частиц матричной системы $d_{\max}$ в различных случаях колеблется в пределах 40–100 мкм. Следует отметить, что все методы подбора относительного зернового состава заполнителя или матричной системы предполагают расчеты в объемных процентах, а не в массовых.

Согласно уравнению Андреасена в качестве примера на рис. 2 по расчетным данным показаны интегральные кривые зернового распределения частиц в формовочных системах для получения средне- и крупнозернистых огнеупорных бетонов при разных значениях q , а также реальный (по данным [16, 18]) зерновой состав при виброформовании литых корундовых керамобетонов с исходной влажностью 3,8 %. Из рис. 2 следует, что для бетонов с $D_{\max} = 10$ мм содержание частиц среднего и мелкого размеров существенно ниже, чем при аналогичных значениях q для среднезернистых бетонов.

На рис. 3 в зависимости от $D_{\max}$ показаны расчетные данные содержания в смеси матричных фракций с разным $d_{\max}$. Видно, что при q , равном 0,2 и 0,3, содержание матричной системы при увеличении $D_{\max}$ от 0,5 до 10 мм и $d_{\max} = 100$ мкм уменьшается от 60 до 40 % ($q = 0,2$) и от 50 до 25 % ($q = 0,3$). Отсюда следует, что с увеличением $D_{\max}$ возможно повышение объемной доли заполнителя в бетоне с соответствующим уменьшением объемной доли матрицы. При прочих равных условиях с понижением $d_{\max}$ матричной системы уменьшается показатель ее содержания в бетоне. Из сопоставления данных, показанных на рис. 3, следует также, что на содержание в бетонной смеси матричной системы заметно влияет $d_{\max}$. Так, при уменьшении $d_{\max}$ от 100 до 40 мкм при всех значениях $D_{\max}$ содержание матричной системы уменьшается на 8–10 %.

Следует отметить, что рассмотренное уравнение Андреасена не содержит такой важной характеристики состава, как минимальный размер частиц в смеси $d_{\min}$. Поэтому в области высо-

кодисперсных частиц согласно расчету по этому уравнению в большинстве случаев получаются существенно завышенные показатели. Как следует из рис. 2, а, содержание наночастиц для кривых 1 и 2 (при q , равном 0,20 и 0,30) составляет 13 и 4 % соответственно. Для крупнозернистого бетона с $q = 0,20$ содержание наночастиц достигает 10 %. Все приведенные данные для бетонов указанных составов завышены. Известно, что для всех видов БЦОБ содержание наночастиц в бетонной смеси составляет 2–3 % [3–13, 17–30]. Между тем этому условию соответствуют рассчитанные по уравнению Андреасена кривые 2 и 3 рис. 2, б (при q , равном 0,30 и 0,40). Из сопоставления расчетной кривой 2 ($q = 0,30$) с реальной кривой 4 следует, что в интервале размеров частиц заполнителя разница между ними незначительна, а по содержанию частиц матричной системы ($< 0,1$ мм) не превышает 5 %.

С учетом того, что в составах НЦОБ и СНЦОБ минимальный размер частиц матричной системы, как правило, не менее 0,3 мкм (микрокремнезем или высокодисперсный Al_2O_3), вполне очевидно, что в этом случае (см. рис. 1, кривая 1) уравнение Андреасена имеет ограничение. В связи с этим для огнеупорных бетонов более универсальным для оптимизации их зернового состава является уравнение Фурнаса [1, 20, 25], в котором учитывается фактор минимального размера частиц d_{min} . В качестве примера на рис. 4 [1, 12] показаны оптимальные кривые зернового распределения бетонных смесей. Из кривой 5 следует, что для огнеупорного бетона с $D_{max} = 4,8$ мм содержание в матричной системе частиц размерами менее 74 мкм должно составлять 37,6 %, а частиц размерами менее 0,5 мкм 4 %. С ростом D_{max} увеличиваются медианный диаметр d_m смеси, а также показатель полидисперсности K_p . Так, при D_{max} , равном 4,8, 1,2 и 0,3 мм, K_p составляет 160, 84 и 50 соответственно. В соответствии с этим по мере роста D_{max} в исходных составах бетонов существенно снижается содержание матричной системы. При применении плотных или беспористых заполнителей при этом существенно уменьшается пористость бетонов. Показано [23, 25], что при $q = 0,23 \div 0,25$ распределение частиц в области размеров частиц заполнителей (40–100 мкм) по уравнениям Андреасена и Фурнаса различается незначительно.

В производстве большинства огнеупорных бетонов применяют, как правило, высокоплотные (плотноспеченные или плавленые) заполнители. Особенно это касается новых огнеупорных бетонов с экстремально высокими эксплуатационными показателями. Между тем во многих случаях весьма эффективно могут применяться заполнители с достаточно высокой (до 10–20 %) открытой пористостью, полученные в том числе на основе шамота и лома огнеупоров [3, 6, 12, 29].

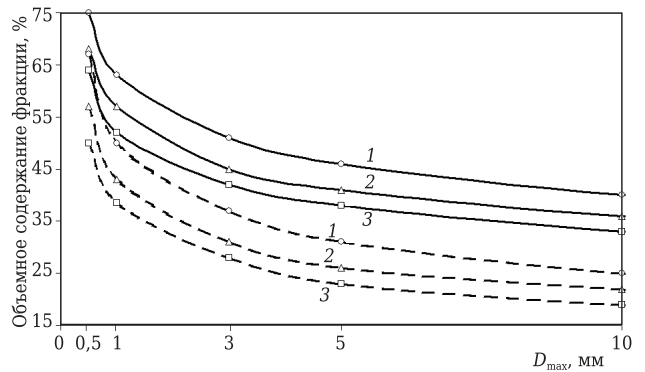


Рис. 3. Зависимость содержания в смеси тонкодисперсных фракций мельче 100 (1), 60 (2) и 40 мкм (3) от D_{max} заполнителя при $q = 0,2$ (—) и $q = 0,3$ (---)

Независимо от вида и состава заполнителей наиболее важными характеристиками являются их зерновой состав и зерновое распределение. Чаще всего в огнеупорных бетонах размер частиц заполнителя находится в интервале 0,1–10 мм. При этом D_{max} зависит от объема или габаритных размеров футеровки или изделий и, как правило, колеблется в пределах 3,0–10 мм. Размер частиц заполнителя определяет их удельную поверхность, что по данным [15] проиллюстрировано на рис. 5. Видно, что увеличение D_{max} от 2,5 до 10 мм ведет к уменьшению величины поверхности в 4 раза. В интервале изменения D_{max} от 0,1 до 10 мм значение $S_{уд}$ уменьшается в 100 раз.

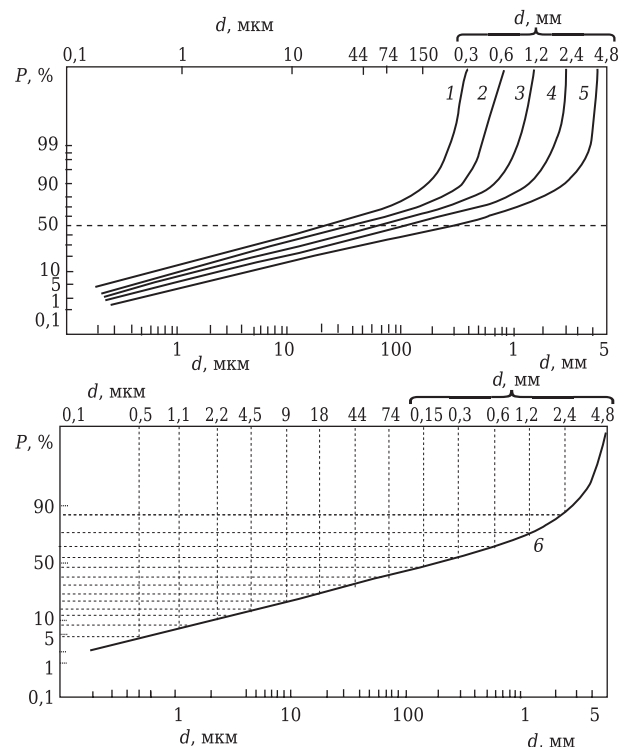


Рис. 4. Интегральные кривые зернового распределения, соответствующие максимальной плотности упаковки смесей по Фурнасу при D_{max} 0,3 (1), 0,6 (2), 1,2 (3), 2,4 (4) и 4,8 (5) и аналогичная детализированная кривая для бетонной смеси с $D_{max} = 4,8$ мм (6)

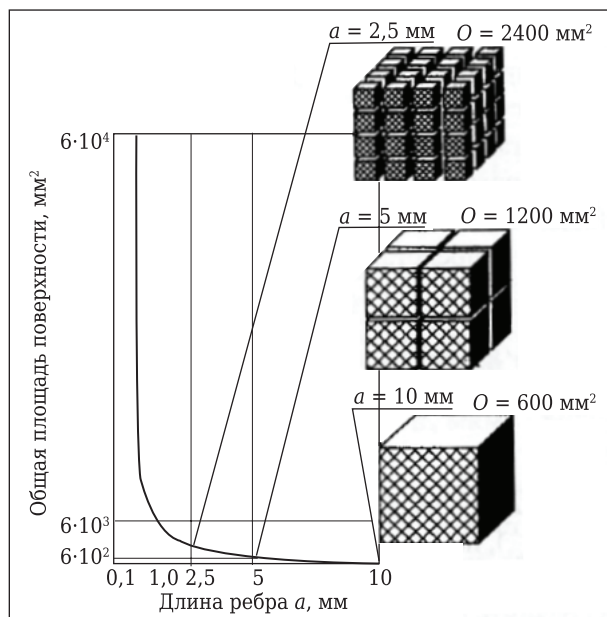


Рис. 5. Взаимосвязь длины a ребра кубика постоянного объема с общей площадью поверхности O (аналогия огнеупорного заполнителя с $D_{\max} = 0,1 \div 10$ мм)

О существенном влиянии показателя $D_{\max}$ в составе полидисперсного заполнителя на оптимальную область массового содержания матричной системы m_b , открытой пористости $\Pi_{\text{отк}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ литых образцов кремнеземистых керамобетонов с кварцевым заполнителем после сушки свидетельствуют данные, показанные на рис. 6 [41]. Видно, что для керамобетонов с $D_{\max} = 1 \div 2$ мм оптимальная область $m_b = 38 \div 40$ %, а при $D_{\max} = 7$ мм эта область уменьшается до 32 %. При этом $\Pi_{\text{отк}}$ образцов снижается от 15–16 до 11–11,7 %. За счет существенного уменьшения пористости образцов их $\sigma_{\text{сж}}$ увеличивается от 6–7,5 до 11–13,5 % [12, 41].

В работе бразильских исследователей [24] при оптимизации зернового состава саморастекающихся БЦОБ высокоглиноземистого состава был применен принцип подбора содержания матричной системы, исходя из учета величины

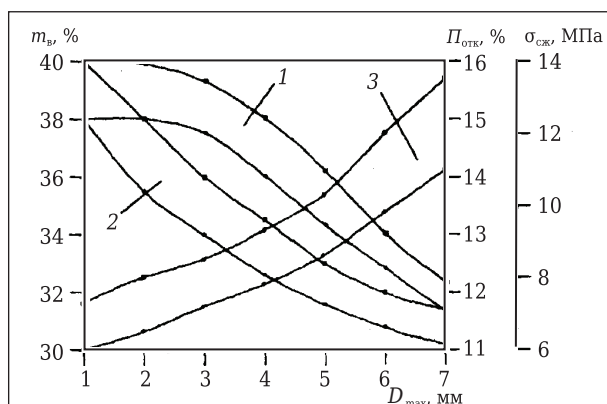


Рис. 6. Влияние $D_{\max}$ в составе литых масс на область значений m_b (1), $\Pi_{\text{отк}}$ (2) и исходный $\sigma_{\text{сж}}$ (3) кремнеземистых керамобетонов

зазора между зернами заполнителя — maximum paste thickness parameter (MPT-Principle). Значительно раньше аналогичный подход применительно к технологии керамобетонов был предложен и использован автором настоящей статьи [3, 37]. В этих исследованиях было отмечено, что при выборе состава керамобетона необходима оценка показателей минимального $\sigma_{\min}$ или максимального $\sigma_{\max}$ расхождения между зернами заполнителя. Для расчета этих показателей в соответствии с данными [3, 37] необходима оценка следующих характеристик: удельной поверхности заполнителя $S_3^{\text{уд}}$, удельной поверхности раздела на контакте заполнитель–матрица $S_p^{\text{уд}}$, коэффициента упаковки заполнителя в насыпном состоянии $K_{\text{уп}}^{\text{н}}$, коэффициента раздвижки заполнителя $K_p = K_{\text{уп}}^{\text{н}}/C_v^3$. Эти характеристики определяются исходя из модели, показанной на рис. 7. Видно, что раздвижка частиц заполнителя начинается только тогда, когда объем ВКС в системе C_v ($C_v = 1 - C_v^3$) превысит объем пор в каркасе заполнителя Π_k ($\Pi_k = 1 - K_{\text{уп}}^{\text{н}}$).

Расчетные данные показателей $\delta_{\min}$ в зависимости от объемного содержания заполнителей с разным размером зерен приведены в публикации [3, с. 220]. Из изложенного очевидно, что важнейшей задачей при проектировании составов БЦОБ является правильный выбор объемного содержания заполнителей C_v^3 и матричной системы $C_v^{\text{м}}$ (или массового ее содержания m_b). При выборе оптимальных составов смесей для формирования бетонов определяющим критерием является удельная поверхность раздела этих фаз S_p . Для рассматриваемых формовочных систем эта величина определяется выражением

$$S_p = S_{\text{уд}} C_v^3,$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность заполнителя, $\text{см}^2/\text{см}^3$; C_v^3 — объемная доля заполнителя,

$$C_v^3 = V_3/V_{\text{ф.с.}}$$

где V_3 — объем зерен заполнителя; $V_{\text{ф.с.}}$ — объем формовочной системы.

Таким образом, возрастание S_p наблюдается вследствие увеличения как дисперсности заполнителя, так и его объемной доли в наполненной системе. При анализе фазового состава наполненных систем обычно исходят из модельных схем. Реальные анизометрические зерна заполнителя представляются как сферические частицы, которые заключены в оболочку связующего (обмазку) и отделены друг от друга его прослойкой H , равной удвоенной толщине оболочки h .

Согласно рассмотренной модели (рис. 8) зерна заполнителя в формовочной системе характеризуются диаметром, увеличенным оболочкой связующего на величину $2h$ ($D_3 = D_3 + 2h$). С учетом этой особенности согласно [38] значение $K_{\text{уп}}$ исходных заполнителей превосходит C_v^3 в наполненной системе. Между тем, анализируя этот

аспект, следует отметить следующее. И в технологии обычных строительных бетонов, и в технологии огнеупорных бетонов плотность упаковки или плотность заполнителей, как правило, анализируют в их обычном (насыпном) состоянии. Между тем, как следует из рис. 8 [39], заполнитель в насыпном состоянии характеризуется неравномерной и относительно рыхлой упаковкой.

Кроме того, для полидисперсных заполнителей, характеризующихся обычно отношением $D_{\max}/D_{\min} > 10$, в насыпном состоянии недостижимо равномерное распределение частиц разного размера, что существенно снижает степень их упаковки. Между тем это условие реализуется уже в процессе подготовки бетонных формовочных систем. Согласно [39] пустотность, например, песков разных монофракций в насыпном состоянии характеризуются преимущественными значениями 45–50 %, а виброуплотненного — значениями 29–32 %. Аналогичная зависимость отмечена и для ряда огнеупорных заполнителей. Между тем в процессе виброформования или центробежного формования керамобетонов при оптимальных параметрах в отформованном полуфабрикате, несмотря на наличие прослоек вяжущего, достигается оптимальное и равномерное распределение полидисперсного заполнителя, и его S_v^3 в ряде случаев может даже несколько превышать соответствующее значение $K_{уп}$ заполнителя в его насыпном состоянии. Об этом эффекте свидетельствует практический опыт центробежного формования керамобетонных кварцевых сталеразливочных огнеупоров [15, 40]. Особенность отформованных этим методом изделий состоит в том, что их наружная сторона (по толщине) характеризуется объемным содержанием заполнителя S_v^3 60–65 %. Эти показатели превосходят значения $K_{уп}$ исходных заполнителей. Кажущаяся аномалия в рассмотренном аспекте объяснима еще и тем, что сухие полидисперсные заполнители в насыпном состоянии характеризуются неравномерной упаковкой. В формовочной системе при смешении достигается оптимальное распределение тонких фракций заполнителя между средними и крупными фракциями, что недостижимо для аналогичных по составу сухих смесей.

Как показано в публикации [41], даже в литых кремнеземистых бетонах при оптимальных условиях достигаются значения S_v^3 , соответствующие значениям $K_{уп}$ исходного заполнителя в насыпном состоянии.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Применение пористых заполнителей в технологии огнеупорных бетонов по сравнению с плотными характеризуется рядом особенностей.

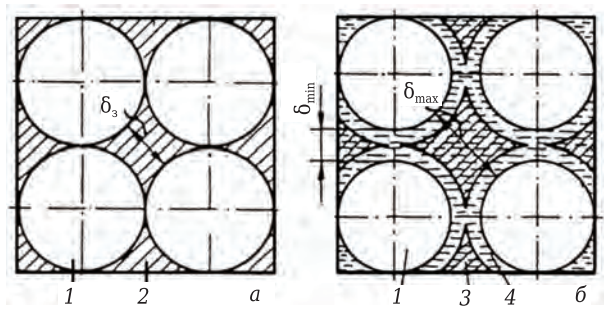


Рис. 7. Схема упаковки заполнителя (а) и наполненной системы (б): 1 — зерна заполнителя; 2 — поры; 3, 4 — область ВКВС, участвующей и не участвующей в раздвижке заполнителя соответственно

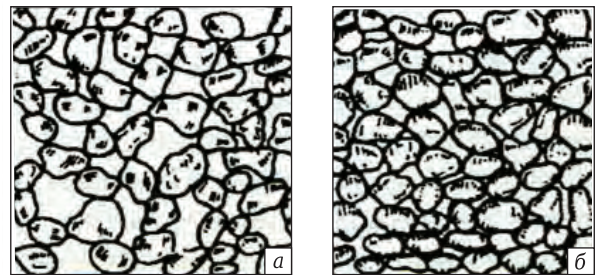


Рис. 8. Рыхлая (а) и плотная (б) упаковка зерен заполнителя

Основное различие их поведения в бетонной смеси заключается в отсасывании воды из матричной системы или вяжущего во внутрикапиллярные пространства зерен. В результате этого увеличивается начальная водопотребность бетонных смесей и более интенсивно уменьшается их подвижность в период выдержки до укладки и уплотнения, а в свежесформованном бетоне происходят процессы самовакуумирования, обуславливающие особенности образования строения и структуры бетона. В связи с этим значительная роль в структуре огнеупорных бетонов принадлежит граничным или контактным зонам между заполнителем и матрицей (вяжущим). Характеристики последних во многом определяются свойствами (прежде всего пористостью) заполнителя. Применение пористого заполнителя приводит к влагообмену между его зернами и оболочкой вяжущего. В соответствии со схемой (рис. 9) слой непосредственного контакта заполнителя и вяжущего находится на поверхности частицы. Часть воды из вяжущего входит в поверхностные поры заполнителя, адсорбируется («набирается» по аналогии с процессом шликерного литья) на поверхности заполнителя, образуя слой 2, толщина которого тем больше, чем выше так называемая активная пористость заполнителя [3, 15, 31, 32].

Отмеченная особенность пористых заполнителей эффективно реализуется в технологии керамобетонов с жесткофиксированным каркасом заполнителя (ЖФК). В этом случае при

определенных условиях (объемная доля ЖФК в бетоне, его пористость, влажность суспензии) представляется возможным реализовать процесс «формообразования на заполнитель» [3, 6, 12, 15]. В специальных исследованиях [31, 32] была поставлена задача изучения структурообразующей способности пористого заполнителя, которая проанализирована и экспериментально изучена в зависимости от вида заполнителя, его пористости, размера зерен, а также от концентрации суспензии и коэффициента ее усадки при формовании.

Процесс изготовления керамобетонных изделий, предусматривающий структурообразование по механизму частичного обезвоживания в пористый ЖФК заполнителя [3, 6, 12, 15], может осуществляться как в активных, так и в металлических формах. Между тем в широкомасштабном производстве глухонных кварцевых сталеразливочных стаканов в ОАО «Динур» на протяжении около 30 лет успешно применяется метод их центробежного формования из бетонных смесей тонкозернистым заполнителем ($D_{\max} = 1\div 1,5$ мм). После сушки изделий формование их донной части осуществляется из керамобетонной смеси, характеризующейся существенно более крупным составом заполнителя. Это позволяет сформировать безусловную структуру донной части изделия, так как в структуре получаемого при этом кварцевого керамобетона объемная доля зернистого заполнителя (1–10 мм) из плавленного кварца достигает 60–70 %. Это определяет безусловность материала дна стакана даже при длительном процессе разливки стали. Структурообразование керамобетонной смеси влажностью 5–6 % при формовании донной части достигается за счет частичного ее обезвоживания по механизму всасывания части воды в предварительно подсушенные стенки стакана (механизм,

аналогичный процессу шликерного литья или формования керамобетонных с ЖФК пористого заполнителя).

Весьма широкое промышленное применение нашли керамобетоны с заполнителями на основе пористого бокситового шамота в набивных массах для доменных печей [6, 8, 12, 13, 33–36]. Следует отметить, что использование пористых бокситовых заполнителей в технологии высокоглиноземистых керамобетонных приводит к заметному (на 1–1,5 %) увеличению формовочной влажности смесей по сравнению с аналогичными смесями с заполнителем на основе электрокорунда [12, 33–36].

При получении фракционированных заполнителей на основе боя (лома) огнеупоров или кускового шамота обнаруживается следующая закономерность: чем ниже размер частиц, тем ниже их пористость или водопоглощение. Это обусловлено тем, что процесс измельчения исходных материалов протекает преимущественно по границам поровой структуры. Отмечено [12, 29], что на пористость или водопоглощение шамота на основе боя огнеупоров (или кускового шамота) существенно влияет размер частиц d . Например, мелкий заполнитель (< 2 мм) характеризуется водопоглощением до 2 %, а у заполнителя фракции 2–10 мм водопоглощение повышается до 4–8 %, что приближается к аналогичным значениям для исходного огнеупора. Аналогичная зависимость характерна и для бокситовых пористых шамотов [12]. Эта особенность в разнице показателей пористости или водопоглощения заполнителей разной дисперсности эффективно используется в технологии шамотных керамобетонных [12, с. 291; 29]. Для снижения расхода ВКВС в составе керамобетона и улучшения его характеристик отработана технология, в которой тонкозернистая доля заполнителя (< 2 мм) вводится в состав ВКВС уже при стабилизации, а крупная — непосредственно перед формованием. Именно крупный заполнитель, доля которого варьируется в пределах 60–80 % (от общей массы заполнителя), обладает высокой структурообразующей способностью и вносит основной вклад в твердение. Это позволяет существенно уменьшить воздухововлечение, характерное для процесса, предусматривающего одностадийное введение заполнителя перед формованием, а также увеличить долю заполнителя в системе и улучшить свойства керамобетона.

Характерной особенностью термообработанных керамобетонных на пористых заполнителях является их повышенная механическая прочность по сравнению с прочностью исходных материалов (лом огнеупоров или кусковой шамот). Этот эффект первоначально обнаружен при изучении керамобетонных алюмосиликатного состава [12, с. 291; 29]. Для их изготовления использовали шамот на основе лома шамотных

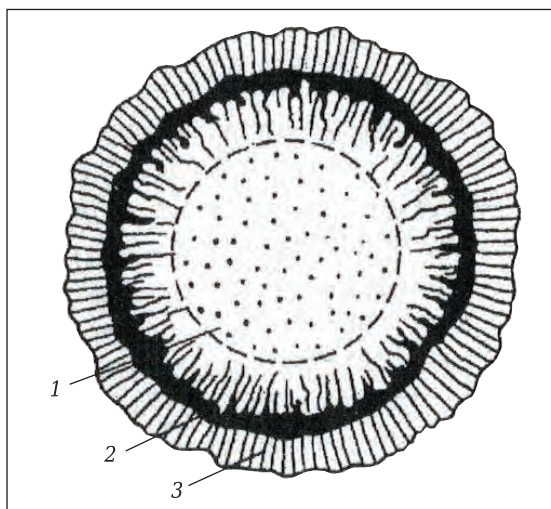


Рис. 9. Схема образования контактной зоны в бетоне с пористым заполнителем: 1 — зерно заполнителя; 2 — контактная зона; 3 — зона вяжущего (матрица)

огнеупоров ШБ-5 Семилукского огнеупорного завода пористостью до 20–24 % и $\sigma_{сж}$ 10–15 МПа. На основе этого шамота (Al_2O_3 28,2 %, SiO_2 66,5 %) и 15 % кварцевого песка посредством мокрого совместного измельчения была получена ВКВС высокой концентрации ($C_V = 0,70$). Несмотря на то, что содержание шамотного заполнителя (0,1–10 мм) в керамобетоне составляло 65–70 % (по объему), его показатели как пористости, так и прочности существенно отличались от показателей исходного (шамотного) огнеупора. Так, открытая пористость образцов керамобетона в исходном состоянии не превышала 17 %, а после термообработки снизилась до 15 % (усадка при этом практически отсутствовала). При этом $\sigma_{сж}$ керамобетона по сравнению с исходным огнеупором возрос от 15 до 75 МПа. Следует отметить также, что $\sigma_{сж}$ образцов на основе ВКВС указанного состава равнялся 150 МПа, т. е. прочность керамобетона с низкопрочным заполнителем оказалась только в 2 раза ниже прочности матричной системы. Столь существенный эффект улучшения рассмотренных показателей обусловлен тем, что за счет взаимодействия тонкодисперсной ВКВС с пористым заполнителем при структурообразовании образуется высокоплотный (пористость 12–15 %) контактный слой вяжущего. В результате образования этого слоя, с одной стороны, заполняются поверхностные поры зерен заполнителя, а с другой — создается высокопрочная оболочка, поскольку $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ вяжущего значительно выше, чем у зернистой составляющей керамобетона. Рассмотренная особенность характеризуется своеобразным «эффектом обоймы».

Сопоставимые по эффективности результаты были отмечены и в процессе получения керамобетонов муллитокремнеземистого состава [13, с. 310; 43]. В качестве исходного материала как для ВКВС, так и для заполнителя использовали шмот из аркалыкской глины (58 % Al_2O_3 , 36,5 % SiO_2) с водопоглощением 3,1 % (пористость 8–10 %). Показатели $\sigma_{сж}$ образцов керамобетонов, полученных на основе ВКВС и заполнителя из этого шамота, после обжига при 1500 °С достигали 120 МПа, а с применением шамота с 32 % Al_2O_3 — 150 МПа и многократно превышали прочность аналогичных по составу традиционных огнеупоров.

В широкомасштабном промышленном производстве керамобетонов в системах $Al_2O_3-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ и $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$, полученных с применением ВКВС композиционного состава (боксит + 10–12 % ВДКС), в качестве огнеупорных заполнителей максимальную долю занимает шмот из обожженного боксита марки MID [6, 8, 11–13, 27–30]. Он характеризуется $P_{отк}$ в пределах 10–20 %, кажущейся плотностью 3,0–3,2 г/см³ и $\sigma_{сж}$ в пределах 40–65 МПа. Как показано в статье [34, см. рис. 4], после обжига при 1000 °С образцы желобной массы с преимуществен-

ным содержанием бокситового заполнителя при 30 %-ном содержании ВКВС характеризовались $\sigma_{сж}$ 100 МПа, а после обжига при 1200 и 1400 °С 150 и 200 МПа соответственно [34, см. рис. 8]. Из приведенных данных следует, что даже после обжига при 1000 °С $\sigma_{сж}$ керамобетона выше прочности бокситового шамота, а при повышении температуры обжига эта разница существенно возрастает (в 3–4 раза). Характерно, что прочностные свойства керамобетонов с корундовым заполнителем, характеризующимся многократно большей прочностью по сравнению с бокситовым, и керамобетонов с бокситовым заполнителем оказались сопоставимыми [13, 17, 18, 27].

Как отмечено в публикациях [2, 12], при получении особобукрупногабаритной и толстостенной монолитной футеровки весьма перспективными могут оказаться бетоны, содержащие дополнительно огнеупорный заполнитель с крупными зернами. Если в обычных бетонах D_{max} составляет 5–10 мм, то в бетонах с укрупненным заполнителем, характеризующимся прерывным зерновым составом, D_{max} может достигать 50–150 мм и выше, т. е. на порядок больше. При этом, как правило, применяют бой или лом огнеупорных изделий, в том числе куски отслужившего бетона [2, 12, с. 331]. Наряду с рядом других преимуществ это позволяет существенно повысить в бетоне содержание заполнителя (экономический фактор), так как бетонная смесь обычного состава свободно укладывается в зазорах крупного (кускового) заполнителя. Имеются сведения об эффективности огнеупорных бетонов рассматриваемого типа (лом, бой и т. д.) применительно как к традиционным огнеупорным бетонам, так и к керамобетонам [2, с. 224] или к НЦОБ [3]. Вполне вероятно, что подобные составы могут быть реализованы также при получении других видов БЦОБ. В статье [2] приведены данные по влиянию введения крупного (30–60 мм) заполнителя цирконового состава на основе лома огнеупоров в НЦОБ подобного состава. При этом крупный заполнитель вводили непосредственно в смеси-

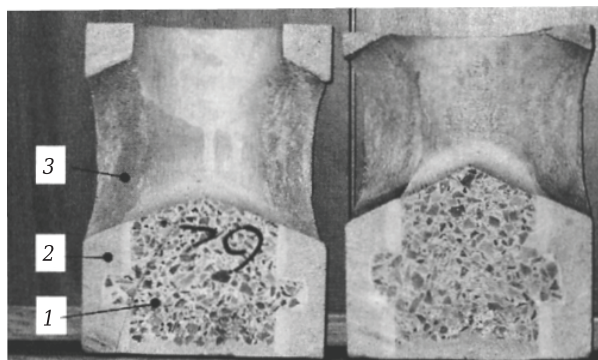


Рис. 10. Разрез длинной части кварцевого сталеразливочного стакана: 1 — дно стакана, отформованное из крупнозернистого керамобетона; 2 — основная (цилиндрическая) часть стакана; 3 — конический рассекатель

тель в процессе получения наливной массы для футеровки сталеразливочного ковша. При исследовании образцов после службы было отмечено, что в обычных бетонах трещины, образующиеся параллельно рабочей поверхности, более длинные, чем в бетонах с добавкой укрупненного заполнителя. В бетонах с крупным заполнителем трещины оказываются локализованными между кусками заполнителя. При длительной эксплуатации виброналивной футеровки сталеразливочных ковшей (65 плавок) было отмечено, что при введении крупного заполнителя (30 об. %) устраняются трещины и расслоения, характерные при эксплуатации обычных бетонов.

Для получения крупногабаритной монолитной футеровки предложен керамобетон с «виброуплотненным» в обычную керамобетонную смесь крупным (100–150 мм) огнеупорным заполнителем (ломом). В этом бетоне, названном «керамокаменбетон» [3, с. 224], заполнение дополнительным крупным заполнителем может достигать 40–50 об. %. Это, в свою очередь, пропорционально снижает расход ВКВС, а также влажность бетона, что позволяет сократить процесс сушки. Керамобетоны муллитового состава успешно испытаны в качестве монолитной футеровки подовой части печей периодического действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БЦОБ с высокой степенью полидисперсности и преимущественно многокомпонентным составом с материаловедческой точки зрения рассматриваются как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы для их получения вполне обоснованно можно рас-

сматривать как предельно концентрированные бинарные дисперсные системы. Эти системы состоят из двух компонентов или фаз: матричной системы или дисперсионной среды (ВКВС, вяжущие системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя). В зависимости от состава, максимального размера зерен заполнителя $D_{\max}$ и способа формирования объемное содержание фаз в смеси может колебаться в пределах 25–60 % для матричной системы и 40–75 % для огнеупорного заполнителя.

Кардинальное отличие зернового состава БЦОБ от НЦОБ и СНЦОБ — присутствие в их составе до 2–3 % наночастиц (<0,1 мкм), определяющих повышенную реакционную активность. При выборе оптимального зернового состава БЦОБ для достижения плотнейшей упаковки чаще всего используются «идеальными» кривыми в соответствии с уравнениями Андреасена и Фурнаса. Рассмотрена специфика применения при получении БЦОБ пористых заполнителей. Прочность керамобетонов с пористыми заполнителями существенно превышает прочность самих заполнителей.

В отличие от плотных при применении пористых заполнителей в процессе их смешения с матричной системой (ВКВС) образуется контактный слой вяжущего, благодаря которому заполняются поверхностные поры зерен заполнителя и создается высокопрочная оболочка. С учетом того, что матричная система характеризуется значительно большей прочностью, чем зернистая составляющая, в данном случае реализуется своеобразный «эффект обоймы».

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** New population of refractory concretes. Grain size composition and volume factors / Yu. E. Pivinskii // *Refractories*. — 1992. — Vol. 33, № 11/12. — P. 481–485.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Зерновой состав и объемные характеристики / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1992. — № 11/12. — С. 22–27.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. Relationship between their composition, structure and properties / Yu. E. Pivinskii // *Refractories*. — 1993. — Vol. 34, № 3/4. — P. 133–138.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Взаимосвязь состава, структуры и некоторых свойств / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1993. — № 3. — С. 5–11.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1990. — 274 с.
6. **Banerjee, S.** Monolithic refractories — a comprehensive handbook. World scientific / S. Banerjee. — The American Ceramic Society : Singapore, 1998. — 311 p.
7. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Bräulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
9. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, V. R. Salvini // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
10. **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.
11. **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 4. Refractory concretes based on silica sol binders / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61. — P. 150–158.
13. **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, № 4. — 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.

11. **Pivinskii, Yu. E.** A study of components of the binding (matrix) system of new refractory concretes. Part 1. Components and general characteristics of binding systems / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 548–552.

Пивинский, Ю. Е. Исследования компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 1999. — № 12. — С. 25–29.

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

13. **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.

14. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1983. — 176 с.

15. **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.

16. **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.

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

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

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

18. **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 объемопостояния керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 3. — С. 27–34.

19. **Parr, Chr.** A review of bond systems for monolithic castable refractories / Chr. Parr, J. M. Auvray, M. Szeplidy [et al.] // *Refractories World Forum.* — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 62–72.

20. **Sarkar, R.** Particle size distribution for refractory castables: a review / R. Sarkar // *Interceram.* — 2016. — Vol. 65, № 3. — P. 82–86.

21. **Белов, В. В.** Оптимизация гранулометрического состава сухой огнеупорной смеси методами компьютерно-

го проектирования / В. В. Белов, И. В. Образцов // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2015. — № 1/2. — С. 69–76.

22. **Белов, В. В.** Расчет плотных упаковок частиц в смесях тонкодисперсных компонентов / В. В. Белов, И. В. Образцов // *Сухие строительные смеси.* — 2014. — № 3. — С. 6–9.

23. **Myhre, B.** Alumina based castables with very low contents of hydraulic compound. Part 1. The effect of binder and particle size distribution on flow and set / B. Mehre, K. Sunde // *Proc. UNITECR 95 (Kioto, Japan, 1995).* — P. 309–316.

24. **Banadia, P.** Applying MPT principle to high-alumina castables / P. Banadia, R. G. Pileggi, A. R. Studart [et al.] // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1999. — Vol. 78, № 3. — P. 57–60.

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

26. **Сильва, А. П.** Влияние тонкомолотой матрицы и крупнозернистого заполнителя на конечные свойства саморастекающихся бесцементных огнеупорных бетонов / А. П. Сильва, Т. С. Девизас, А. М. Серагаес // *Новые огнеупоры.* — 2008. — № 10. — С. 57–61.

27. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

Пивинский Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 2. — С. 39–46.

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

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

29. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // *Refractories.* — 1990. — Vol. 37, № 7. — P. 435–440.

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

30. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. General characteristics of the binder systems / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // *Refractories.* — 1990. — Vol. 3, № 11. — P. 673–681.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // *Огнеупоры.* — 1990. — № 12. — С. 1–8.

31. **Pivinskii, Yu. E.** Structure-forming tendency of the filler in ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1980. — Vol. 21, № 11/12. — P. 598–602.

Пивинский, Ю. Е. О структурообразующей способности заполнителя в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1980. — № 11. — С. 48–53.

32. **Pivinskii, Yu. E.** Characteristics of the filler, kinetics of structure formation, and the strength of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin // *Refractories.* — 1981. — Vol. 22, № 11/12. — P. 615–619.

Пивинский, Ю. Е. О характеристике заполнителя, кинетике структурообразования и прочности керамобетона / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // *Огнеупоры.* — 1981. — № 12. — С. 28–33.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina

HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // *Refract. Ind. Ceram.* — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

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

34. **Grishpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.

Гришпун, Е. М. Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2000. — № 3. — С. 37–41.

35. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

Пивинский, Ю. Е. Разработка технологий производства и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 5. — С. 29–39.

36. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 14. Composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 63–70.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 2. — С. 24–31.

37. **Pivinskii, Yu. E.** Volume phase characteristics and their effect on the properties of suspensions and ceramic casting systems / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1982. — Vol. 23, № 11/12. — P. 605–609.

Пивинский, Ю. Е. Объемные фазовые характеристики и их влияние на свойства суспензий и керамических литейных систем / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1982. — № 11. — С. 50–58.

38. **Трубицын М. А.** Безобжиговые композиты на основе минеральных связующих / М. А. Трубицын, И. И. Немец, С. В. Иванов // *Строительные материалы.* — 2000. — № 6. — С. 24–28.

39. **Ахвердов, И. Н.** Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1989. — 464 с.

40. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург, Политехника-принт, 2018. — 360 с.

41. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 1. Fabrication and properties of cast silica ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timochenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 442–446.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 1. Получение и некоторые свойства литых кремнеземистых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 1999. — № 10. — С. 16–22.

42. **Pivinskii, Yu. E.** Sintering, structure, and properties of cast granular oxide refractories / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1985. — Vol. 26, № 7/8. — P. 334–338.

Пивинский, Ю. Е. Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Спекание, структура и свойства / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1985. — № 7. — С. 10–16.

43. **Pivinskii, Yu. E.** Aluminosilicate refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Refractories based on HCBS mullitosilicate composite / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 264–270.

Пивинский, Ю. Е. Алюмосиликатные огнеупоры на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Огнеупоры на основе ВКВС муллитокремнеземистого состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2011. — № 7. — С. 28–36. ■

Получено 19.10.20
© Ю. Е. Пивинский, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICCMMS 2021: 15. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON MATERIALS AND MATERIAL SCIENCES
4–5 марта 2021 г. Барселона, Испания

