Обзорная статья

## Д. т. н. Ю. Е. Пивинский (🖂), П. В. Дякин

ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

#### УДК 666.974.2:666.76

# БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем<sup>\*</sup>

Рассмотрен механизм контактных взаимодействий между спекаемой матричной системой и объемопостоянным (неспекаемым) заполнителем в огнеупорных бетонах. На этой основе представлены возможные типы развития в них трещин и характер трещинообразования. В большинстве случаев оптимальной для БЦОБ является структура с безусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов, полученных с применением матричных систем на основе ВКВС в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, показаны возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемопостоянства. Этот эффект достигается за счет протекания процесса муллитизации, сопровождаемого ростом, компенсирующим усадку.

**Ключевые слова:** бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, заполнитель, усадка, рост, объемопостоянство, тепловое расширение (ТР), дилатометрия.

В публикациях [1–3, 4, с. 262–280] на примере ряда литых керамических или огнеупорных материалов зернистого строения (в том числе керамобетонов) рассмотрена взаимосвязь их состава, спекания, изменения линейных размеров (фактор объемопостоянства), структуры и механической прочности. Рассмотрен механизм контактных взаимодействий в системе спекаемая матричная система - объемопостоянный заполнитель, представлены возможные типы развития трещин и характер трещинообразования материалов с зернистым заполнителем. Установлено, что характеристикой, в наибольшей степени определяющей прочностные свойства, термостойкость и структуру материалов с зернистым заполнителем, является нескомпенсированная («недопущенная») усадка. Во многих случаях получения и применения БЦОБ оптимальной является их структура с безусадочной или низкоусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых

⊠ Ю. Е. Пивинский E-mail: pivinskii@mail.ru керамобетонов, полученных с матричными системами на основе ВКВС композиционного состава, показаны [2–21] возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемопостоянства (низкой усадкой или умеренным ростом).

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЕТОНОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЕ

Одной из важнейших технологических и эксплуатационных характеристик огнеупоров является постоянство их объема при высоких температурах (объемопостоянство). Фактор объемопостоянства в литературе обычно рассматривается относительно длительной службы материала в условиях высоких температур [2-8]. Вследствие воздействия высоких температур, сопровождающегося спеканием и другими физико-химическими процессами, происходит изменение объема как формованных, так и неформованных огнеупоров. Изменение может быть положительным в виде дополнительного роста или отрицательным в виде усадки. Объемопостоянство особенно важно в процессе службы неформованных огнеупоров. Наиболее опасными при этом считаются усадочные явления, так как в этом случае материал подвергается растяжению. Обычно считается, что линейная усадка монолитной футеровки из неформованных огнеупоров в процессе эксплуатации не должна превышать 1 %, а рост 3 % [21-23]. Как показатели объемопостоянства, так и другие свойства огнеупорных бетонов определяются свойствами со-

<sup>\*</sup> Продолжение. Части 1–7 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1 за 2021 г.

ставляющих компонентов и структурой (прежде всего макроструктурой), которая формируется в процессе изготовления. В макроструктуре таких материалов существенными элементами являются матричная система, заполнитель (размер, пористость, полидисперсность), крупные поры, микротрещины, пустоты (типа литейных раковин). Микроструктура материала включает разветвленную систему пор и капилляров, контактную зону между керамической матрицей и заполнителем [2-8].

Характерная особенность структуры огнеупорных бетонов — наличие напряжений на границах контактной зоны матричной системы с заполнителем. Эти напряжения возникают вокруг зерен заполнителя при усадке тонкозернистой составляющей (матрицы), так как ее объемные изменения (при сушке или спекании) встречают сопротивление со стороны заполнителя, который, как правило, является безусадочным. Механизм формирования внутренних поверхностей раздела в таких материалах зависит от адгезионно-когезионных сил в структурирующейся (при формовании) или спекающейся матрице, типа заполнителя и геометрических параметров структуры, определяемой формой, дисперсностью и объемным содержанием заполнителя. Наиболее существенно влияет при этом усадка матрицы (вяжущего) на соответствующей технологической стадии [3-8].

На рис. 1 [3, с. 218] показаны возможные типы развития трещин и характер трещинообразования в процессе возникновения усадочных напряжений в огнеупорных бетонах. Как видно, возможны четыре варианта состояния матрица – заполнитель. При отсутствии или очень низкой (не более 0,5 %) усадке матричной системы в процессе как сушки, так и термообработки при службе трещины в матричной системе не обнаруживаются (рис. 1, *I*). Такой структурной



Рис. 1. Схемы возможных вариантов развития трещин в системе безусадочный зернистый заполнитель-матрица и типы характерного трещинообразования при разной степени нескомпенсированной усадки композита: *I* — безусадочная матрица; *II* — незначительная усадка; *III* — средняя усадка; *IV* — значительная усадка

особенностью отличаются керамобетоны алюмосиликатного [3, 24], высокоглиноземистого или корундового составов [4-8, 11-21].

Так, при получении и исследовании керамобетонов алюмосиликатного состава, полученных с применением шамота из лома огнеупоров Семилукского огнеупорного завода (SiO<sub>2</sub> 66,5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28,2 %) и ВКВС кварцешамотного состава, образцы даже после обжига при 1400 °С оказались безусадочными несмотря на снижение их пористости [3, 24]. Это обусловлено тем, что полиморфное превращение высокодисперсного кварца в ВКВС сопровождается объемным ростом, что компенсирует эффект усадки как матричной системы, так и бетона. В керамобетонах, содержащих SiC, эффект роста, компенсирующего усадку, достигается за счет окисления SiC в SiO<sub>2</sub> с последующей муллитизацией [4, 5, 25-28]. Безусадочность или только незначительная усадка матричной системы высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов достигается в результате содержания в ее составе 10-15 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС), что определяет возможность образования вторичного муллита. Этот процесс сопровождается объемным ростом, компенсирующим усадку матричной системы [4-6, 15-21, 29, 30].

В качестве примера безусадочных матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов, полученных на основе ВКВС композиционного состава (боксит Rota-HD 89 % - ВДКС 11 %), на рис. 2, а показаны электронные снимки структуры образцов после обжига в печи для обжига динаса. Анализ снимков показал, что основными минералами являются корунд и муллит, сопутствующими — соединения на основе титана  $(Al_2TiO_5, TiO_2)$  и железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При  $T_{ofs}$ 1150 °С наблюдается стадия спекания (см. рис. 2, а). Обжиг образцов при *Т*обж 1350-1400 °С способствует активному образованию вторичного муллита, что приводит к появлению «замуллитизированной» матрицы. Если в исходном боксите содержание муллита составляет 5 %, то после обжига в динасовой печи оно увеличивается до 33-35 %, что сопровождается ростом, обеспечивающим безусадочность матричной системы (см. рис. 2, б).

В большинстве же случаев в огнеупорных бетонах, несмотря на «стесненные» условия спекания микрообъемов матрицы в зазорах между зернами заполнителя, их усадка адекватна усадке компактного материала матрицы. В процессе спекания матрицы вследствие тормозящего действия заполнителя в ней образуются микротрещины. Таким образом, контактные взаимодействия в бетонах приводят к развитию окружных напряжений растяжения, к градиентам усадочных напряжений матрицы и, как следствие, к нарушению сплошности как зоны контакта, так и матричного материала (см. рис. 1, типы *II-IV*). При этом может отмечаться образование как ту-



**Рис. 2.** Электронные снимки образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит Rota-HD 89 % – ВДКС 11%): *а* — *T*<sub>обж</sub> = 1150 °C; *б* — *T*<sub>обж</sub> = 1350÷1400 °C (60 ч); *1* — корунд; *2* — муллит; *3* — стекло; *4* — титансодержащие соединения (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>); *5* — магнетит (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); *6* — поры

пиковых (тип *II*), так и сквозных (тип *III*) трещин. При слишком высокой усадке отмечаются разрывы матрицы (тип *IV*). По аналогии с данными [2, 3, 7, с. 323–326] в матрице можно выделить две основные группы дефектов: первого рода — округлые дефекты типа литейных раковин и второго рода — трещины или в матрице, или на контакте с заполнителем. Определяющей чертой любого дефекта является степень его остроконечности, приводящая к сильной концентрации напряжений. И поэтому главное влияние на прочностные свойства рассматриваемых материалов оказывают дефекты второго рода.

Значительную роль в характере распространения трещин играют тип заполнителя и адгезионная связь в контактной зоне. Здесь можно выделить три случая (см. рис. 1, II-IV). Пористые заполнители, как правило, характеризуются сильной или средней адгезией к матрице (см. рис. 1, II, III). Отмечено [3-5, 7, 31], что капиллярно-пористое строение зерен заполнителя приводит к влагообмену между сухими зернами и керамической суспензией с образованием оболочки вяжущего. Адгезия усиливается также за счет геометрического фактора — шероховатого и трещиноватого рельефа зерен заполнителя, увеличивающего площадь контакта. В случае беспористого заполнителя (например, из электроплавленых огнеупоров) адгезия из-за отсутствия указанных факторов значительно меньше (см. рис. 1, IV). Для сильной адгезии в контактной зоне характерно образование концентрических трещин в матрице в зонах искривления формы (см. рис. 1, III), для слабой — отрыв матрицы от заполнителя (см. рис. 1, IV). Актуальность рассмотренных аспектов, касающихся структуры огнеупорных бетонов, обусловлена тем, что их

объемопостоянство в процессе эксплуатации является одним из главных требований.

### О ПРОЦЕССАХ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ КЕРАМОБЕТОНОВ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

В технологии получения не только огнеупорных бетонов, но и бетонных крупногабаритных изделий высокое их объемопостоянство в процессе предварительного обжига или эксплуатации позволяет значительно повысить точность размеров. В производстве и применении высокоглиноземистых неформованных огнеупоров проблему объемопостоянства обычно решают применением в качестве сырья для их производства минералов силлиманитовой группы [32]. Такие минералы достаточно эффективны и в качестве добавок для неформованных огнеупоров на основе спеченного боксита. В отличие от данных [32-34] повышение объемопостоянства керамобетонов достигалось выбором состава матричной системы, позволяющего осуществить в процессе обжига или службы (в случае неформованных огнеупоров) синтез муллитовой фазы. Установлено [21, 28, 35], что основным процессом в изменении минерального состава матричной системы высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов является синтез вторичного муллита. Этот процесс сопровождается ростом объема, что позволяет значительно компенсировать усадочные явления в материале. В процессе обжига матричная система претерпевает изменения, поэтому конечные значения усадки или роста образцов керамобетонов определяются в основном ее массовым или объемным содержанием в материале.

Для объективной оценки эксплуатационной характеристики огнеупорных бетонов (в особенности монолитной футеровки) весьма информативными и важными являются исследования поведения их матричных систем в процессе как неизотермического нагрева, так и изометрической выдержки. Если в процессе первичного нагрева футеровки, как правило, достигается требуемая исходная механическая прочность, то в процессе изотермической выдержки (при температуре эксплуатации) происходит спекание и формируется фазовый состав, сопровождающийся объемными изменениями (усадки или роста).

Как показано в публикациях [17–19, 25–30], весьма эффективными для изучения влияния неизотермического режима нагрева не только на тепловое расширение (ТР), но и на спекание (усадку) и, что не менее важно, на процесс муллитизации являются дилатометрические исследования. Эти исследования были выполнены



Рис. 3. Влияние температуры T неизотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения  $\Delta L/L_{\circ}$  размеров исходного образца (*a*), а также образцов с добавкой 5 (б) и 10 % (в) огнеупорной глины: 1 — нагрев в интервале 20–1500 °C; 2 — охлаждение

на высокотемпературном дилатометре системы Netzsch Dill 402, Германия [18, 29]. Режимом измерения относительного ТР был предусмотрен неизотермический нагрев образца со скоростью 5 °С/мин в интервале 20–1500 °С с одновременной постоянной фиксацией его размеров. Таким образом, в режиме работы дилатометра реализовывался также 5-ч неизотермический обжиг образцов со скоростью 300 °С/ч. Из результатов исследований [18, 29] можно сделать вывод, что высокотемпературная дилатометрия — довольно чувствительный метод оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе неизотермического нагрева в широком температурном интервале.

На рис. З показано влияние температуры нагрева и охлаждения на линейные изменения размеров образцов на основе ВКВС боксита композиционного состава без добавки и с добавкой нижнеувельской огнеупорной глины. Как известно [4-8, 36, 37], добавка глины в количестве 1-3 % весьма эффективна в технологии керамобетонов. Из рис. З следует, что в процессе подъема температуры в образцах всех составов в интервале 850-900 °C фиксируется начальная стадия спекания (усадки), максимальные значения которой достигаются при 1200-1250 °C. Величина усадки существенно зависит от состава: минимальная — у исходного образца, максимальная — у образца с 10 % глины. После достижения точки максимальной усадки у образцов всех составов по мере повышения температуры начинается постепенный рост, обусловленный образованием вторичного муллита. Как показано в публикациях [17-19, 29, 30, 35], в интервале 1150-1200 °С параллельно со спеканием начинается процесс муллитизации. Следует отметить, что согласно данным [38] температура образования муллита при обжиге нижнеувельской глины, содержащей 60-65 % каолинита, 12-17 % монтмориллонита и 22 % кварца, составляет 1100 °С, т. е. эта температура близка к температуре начальной стадии муллитизации изучаемых материалов. При повышении температуры от точки максимальной усадки до 1500 °C рост исходных образцов составляет 2,2 % (см. рис. 3, а), а образцов с 5 и 10 % глины 2,9 и 3,0 % (см. рис. 3, б, в). Эта разница свидетельствует о том, что в образцах с повышенным содержанием SiO<sub>2</sub> (за счет введения глины) заметно возрастает эффект вторичного муллитообразования. Значительное различие между образцами проявляется в показателях ТР.

На основе данных по относительному изменению линейных размеров образцов как при нагреве (см. рис. 3, кривые 1), так и при охлаждении (прямые 2) представляется возможным количественно оценить показатели ТР как исходных, так и термообработанных образцов, т. е. прошедших неизотермический нагрев в интервале 20-1500 °C в течение 5 ч. С практи-

ческой точки зрения для этой цели обычно используют показатель относительного линейного расширения материала при 1000 °С, который определяется усредненным значением его ТР в интервале 20-1000 °C [4-7, 39-41]. Из рис. 3 следует, что у всех образцов до 850-900 °С наблюдается прямолинейная зависимость роста их размеров, определяемая ТР исходного материала. Из экстраполированных до 1000 °C прямых рис. З следует, что образцы существенно различаются показателями относительного линейного роста, или ТР. Так, у образца на основе исходной ВКВС (см. рис. 3, а) ТР при 1000 °С составляет 0,60 %, а у образцов с 5 и 10 % огнеупорной глины ТР существенно ниже — 0,50 и 0,35 % соответственно.

С учетом того, что по разным данным ТР муллита при 1000 °C преимущественно находится в пределах 0,45-0,50 % [6, 29, 41], а в исходных образцах преобладает содержание корунда со значительно бо́льшим значением ТР (0,8 %), показанные на рис. З данные могут показаться существенно заниженными. Между тем, по нашему мнению, столь низкие показатели ТР исходных образцов при первичном нагреве могут быть частично объяснены протекающим при этом процессом дегидратации (удалением химически связанной воды) и существенным содержанием в материале ВДКС (~17 %). Показатель ТР ВДКС в 8 раз ниже, чем у муллита, и в 15 раз ниже, чем у корунда. Как показано в статье [18], потери при прокаливании *m*<sub>п</sub> образцов, рассмотренных на рис. 3, *a*, *б* и *в*, составляют 0,3, 0,7 и 1,5 % соответственно. Наше предположение о влиянии *m*<sub>п</sub> на ТР в интервале температур нагрева косвенно можно объяснить следующим. Показатели ТР термообработанных при 1000 °С исходных образцов (без добавки глины) находятся в интервале 0,72-0,75 %. Разница между этими значениями и аналогичными согласно рис. З, а, б, в составит от 0,07 % (см. рис. 3, a) до 0,2 и 0,35 % для образцов с содержанием глины 5 и 10 % соответственно.

Таким образом, отмеченная как у исходных образцов, так и у образцов с 10 % глины значительная разница в значениях ТР соответствует такой же разнице показателей их m<sub>п</sub> (0,3 и 1,5 % соответственно). Уменьшение ТР образцов, содержащих глину, за счет их дегидратации можно объяснить также следующим. Согласно данным [42, с. 115] значительная усадка глин и каолинов отмечается при их нагреве до 500-600 °C: «при этой температуре после испарения воды наступает сближение частичек, обусловливающее усадку». Эффект низкотемпературной усадки образцов с добавкой глины отмечен также в статье [29]. Как показано в статьях [18, 29], исследуемые образцы (см. рис. 3, а, б и в) исходного состава, а также с содержанием 5 и 10 % глины после термообработки при 800-900 °С характеризовались линейной усадкой 0, 0,10 и 0,22 %

соответственно. Эти данные вполне объективно свидетельствуют об аномальном поведении при нагреве высушенных образцов указанных составов, в значительной степени определяемом усадочными явлениями при повышении температуры, вызванными дегидратацией.

Общий характер зависимости спекания и муллитизации образцов на основе ВКВС боксита с содержанием 11 % (состав 1) и 5,5 % ВДКС (состав 2) от температуры изотермического обжига по данным [30] показан на рис. 4. Из рис. 4, *а* следует, что заметная усадка образцов начинается выше 900 °С. При этом в интервале 1000–1200 °С у образцов двух составов отмечаются близкие значения линейной усадки (0,4 и 0,5 % соответственно). Однако уже после  $T_{oбж}$ 1250 °С происходит значительный рост образцов, который компенсирует предшествующую усадку, что свидетельствует о протекании про-



**Рис. 4.** Влияние температуры обжига  $T_{oбж}$  с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С 2 ч) на рост *P* и усадку *YL* (*a*), кажущуюся плотность  $\rho_{каж}$  (*б*) и открытую пористость  $\Pi_{отк}$  (*в*) образцов на основе ВКВС, содержащих ВДКС в количестве 11 % (кривые 1) и 5,5 % (кривые 2); *I–IV* — характерный интервал температур (см. текст)

цесса муллитообразования. По мере повышения  $T_{\text{обж}}$  эффект муллитизации превалирует над спеканием, что сопровождается существенным ростом образцов. Между тем максимальные показатели роста образцов с разным содержанием ВДКС существенно различаются: 2 % у состава 1 (см. рис. 4, кривая 1) и 0,9 % у состава 2 (кривая 2). Это объясняется тем, что содержание ВДКС, которое в значительной степени определяет объем образовавшегося в материале вторичного муллита, в составе 2 в 2 раза ниже, чем в составе 1. Следует отметить также, что в составе 1 максимальный показатель роста отмечается при 1400 °С, в составе 2 при 1300 °С. Можно предположить, что это различие обусловлено тем же фактором: по мере повышения содержания вторичного муллита повышается температура (или продолжительность) окончания процесса вторичного муллитообразования. Как следует из характера кривых на рис. 4, а, процесс спекания замуллитизированного материала (наличие значительной усадки после роста) состава 1 проявляется после 1500 °C, состава 2 после 1400 °С.

Из рис. 4, б, в видно, что показатели  $\rho_{\text{каж}}$  исходных образцов состава 1 находятся в пределах 2,86–2,88 г/см<sup>3</sup>, состава 2 — в пределах 2,97–3,0 г/см<sup>3</sup>, а показатели  $\Pi_{\text{отк}}$  — в пределах 16–17 и 15–16 % соответственно. Таким образом, несмотря на различие в составах и дисперсности ВКВС значения исходной пористости сопоставляемых материалов весьма близки (см. рис. 4, в).

Из анализа показателей P, YL,  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\Pi_{\text{отк}}$ от  $T_{\text{обж}}$  очевиден сложный характер их зависимости, определяемый параллельно протекающими процессами как спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой YL), так и вторичного муллитообразования, сопровождающегося ростом образцов и снижением их плотности с соответствующим ростом пористости. В связи с этим представляется целесообразным выделить специфические интервалы температур (*I-IV*), каждый из которых характеризует отмеченные особенности влияния  $T_{\text{обж}}$  на рассмотренные показатели (см. рис. 4).

Для интервала I (900–1100 °C) характерно обычное для керамических и огнеупорных материалов спекание (уплотнение), сопровождаемое некоторой усадкой YL, ростом  $\rho_{\text{каж}}$  и уменьшением  $\Pi_{\text{отк}}$ . В интервале II (1100–1250 °C) параллельно протекают процессы как спекания, так и муллитизации. Из рис. 4, *а* следует, что несмотря на повышение  $T_{\text{обж}}$  от 1100 до 1200 °C, YL образцов не увеличивается, а при повышении  $T_{\text{обж}}$  до 1250 °C даже уменьшается вследствие превалирования процесса муллитизации над спеканием. Основной этап муллитизации изученных материалов происходит в интервале III (1250–1450 °C). На этом этапе достигаются максимальный рост и минимальная усадка. Высокая степень спекания, сопровождаемая усадкой, ростом  $\rho_{\text{каж}}$  и снижением  $\Pi_{\text{отк}}$  характерна для интервала температур *IV* (>1450 °C).

Из рис. 4 следует, что состав образцов определяет характер зависимости их разных показателей от температуры обжига. Так, у образцов с меньшим содержанием ВДКС (состав 2) процесс значительного роста или муллитизации начинается при более низкой Тобж, чем необходимо для материала с бо́льшим содержанием ВДКС (состав 1). Это обусловлено исходным содержанием ВДКС в материале, которое определяет объем образовавшегося в нем муллита, а соответственно, и показатель роста. Несмотря на сопоставимые значения исходной пористости образцов состава 1, в интервале 1250-1500 °C происходит значительный (2,5 %) рост пористости по сравнению с этим показателем в интервале II; для состава 2 рост отсутствует (см. рис 4, в). После обжига при 1600 °С Потк снижается до 3 и 1,5 % у образцов составов 1 и 2 соответственно. В отличие от материалов, обожженных при Тобж ниже 1450 °C, материалы после обжига при 1600 °C характеризуются значительной закрытой пористостью. Исходя из данных по  $\rho_{\text{каж}}$  (см. рис. 4, б) и ориентировочных значений истинной плотности материалов после обжига при 1600 °С на уровне 3,40 и 3,50 г/см<sup>3</sup> (для составов 1 и 2 соответственно), расчетные значения истинной пористости составят ориентировочно 14 и 10 %. С учетом открытой пористости 3 и 1,5 % закрытая пористость этих материалов будет равна 11 и 8,5 %. Как показано в публикации [17], материалы составов 1 и 2 существенно различаются по пределу прочности при изгибе оизг после обжига в интервале 1400–1600 °C. Так,  $\sigma_{\rm изг}$  материала состава 2 (с пониженным содержанием ВДКС) находится в пределах 125-130 МПа, состава 1 90-100 МПа. Отмеченная разница вполне объяснима разными показателями пористости сопоставляемых материалов (см. рис. 4, в).

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур целесообразно сопоставить и проанализировать уровень линейных изменений при сопоставимых температурах неизотермического нагрева (рис. 5, а) и изотермической выдержки при обжиге образцов (рис. 5, б). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении ТР в дилатометре и в процессе нагрева образцов до заданной температуры с изотермической выдержкой была одинаковой (5 °С/мин, или 300 °С/ч). Поэтому вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или роста, как и образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей



Рис. 5. Влияние температуры *T* неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин (*a*) и изотермической выдержки 1 ч (при 1600 °С 2 ч) (*б*) на *P* и *YL* образцов на основе ВКВС: 1 — исходный образец; 2, 3 — образцы с добавкой 5 (2) и 10 % глины (3); *I*, *II* — интервалы температур преобладающих усадки и роста; *III* — интервал усадки (спекание замуллитизированного материала)

температуры. В этой связи сопоставительный анализ усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен на образцах трех составов, полученных на основе ВКВС, а также с добавкой 5 и 10 % огнеупорной глины. Обобщенные данные по влиянию температуры неизотермического нагрева (в дилатометре) на усадку и рост образцов показаны на рис. 5, *a*, а данные по влиянию обжига с изотермической выдержкой — на рис. 5, *б*.

На рис. 6 сопоставлены значения усадки или роста образцов в процессе неизотермического нагрева и изотермического спекания с выдержкой 1 ч, а также показан рост образцов после их продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (~60 ч в интервале 1350-1400 °С) [30]. При 1000 и 1100 °C значения усадки исходных образцов после изотермического спекания (1 ч) заметно выше, чем у образцов после неизотермического нагрева до той же температуры. Однако при ее повышении до 1150 °С эти показатели становятся одинаковыми, а при 1200 °C значения YL образцов после неизотермического нагрева выше, чем после изотермического спекания. При дальнейшем повышении температуры до 1250 °С значения YL образцов после изотермического спекания намного меньше, чем у образцов после неизотермического нагрева. Такая особенность обусловлена тем, что



Рис. 6. Влияние температуры *T* неизотермического нагрева (светлое) и изотермической выдержки в течение 1 ч (темное) на линейные размеры образцов исходного состава (*a*), с добавкой 5 (*б*) и 10 % (*в*) глины, а также образцов после длительного обжига

в интервале 1150-1250 °C постепенно нарастает интенсивность процесса муллитообразования, сопровождающегося линейным ростом. Это нивелирует эффект спекания или усадки. С повышением температуры до 1300 °С отмечается существенный рост (0,5 %) образцов после изотермического обжига, который свидетельствует о преимущественном муллитообразовании; у образцов после нагрева до этой же температуры отмечается усадка 0,35 %. При нагреве до 1400 °С для образцов неизотермического нагрева характерен существенный (0,57 %) рост, который значительно (в 3,5 раза) выше, чем у образцов, обожженных при этой же температуре. Образцы после продолжительного пребывания в туннельной печи для обжига динаса характеризуются ростом 1,15 %.

Из аналогичных данных, показанных на рис. 6, б, следует, что у образцов с 5 % глины в интервале 900–1200 °С значения YL выше, чем у тех образцов, которые подверглись изотермическому спеканию. Однако при 1250 °С значительно бо́льшая усадка характерна для образцов после неизотермического нагрева; в первом случае при 1300 °С проявляется усадка, во втором — начальная стадия роста. При 1400 °С отмечается значительный рост образцов после изотермического обжига (2,2 %) и намного меньший (0,1 %) после неизотермического нагрева. При повышении температуры до 1500 °С эта разница становится незначительной. Многочасовой обжиг образцов в печи для обжига динаса сопровождается ростом 1,5 %.

У образцов с 10 % глины (см. рис. 6, в) в интервале 900-1100 °С разница в показателях YL минимальная, а при 1200 и 1250 °C значения усадки образцов после неизотермического нагрева выше, чем у образцов после изотермического обжига. После нагрева до 1300 и 1400 °С отмечается усадка образцов, после изотермического обжига рост. Значительный рост образцов происходит в результате нагрева до 1500 °С и обжига при этой температуре (1,47 и 2,63 % соответственно). Весьма высокий показатель роста (2,6 %) отмечается также у образцов после продолжительного обжига в динасовой печи. Из изложенного следует, что уже до 1150 °С на стадии неизотермического нагрева доля спекания или усадки достигает 90-100 %. Это свидетельствует о том, что начальная стадия муллитизации относится к интервалу 1100-1150 °C.

#### СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ УСАДКИ ИЛИ РОСТА МАТРИЧНОЙ СИСТЕМЫ И БЕТОНОВ

Применительно к технологии литых корундовых керамобетонов, полученных с применением ВКВС композиционного состава (совместное мокрое измельчение 89 % корунда и 11 % ВДКС),



**Рис. 7.** Влияние  $T_{oб\pi}$  (выдержка 1 ч) на *P* и *YL* образцов на основе системы ВКВС композиционного состава – матричная система (1) и корундового керамобетона (2); *I*, *II*, *III* — интервалы температур спекания, муллитизации, вторичного спекания соответственно

проведена сопоставительная оценка изменения линейных размеров образцов в широком интервале температур обжига как исходной матричной системы, так и керамобетонов на ее основе [20, 21]. При этом исходная ВКВС как матричная система керамобетона при влажности 12 % характеризовалась существенной полидисперсностью [5, 20, 31] ( $K_{\pi} = K_{80}/K_{20} = 31$ ), максимальным размером частиц  $d_{\text{max}} = 50$  мкм и медианным диаметром  $d_{50} = 6$  мкм [5, 20]. Ее содержание по объему смеси составляло  $C_{V_M} = 0,45$ . Заполнитель на основе электрокорунда характеризовался размером частиц в интервале 0,1-3,0 мм при его объемном содержании в смеси С<sub>V3</sub> = 0,55. На рис. 7 показано влияние температуры обжига (выдержка 1 ч) на показатели роста и усадки образцов на основе системы ВКВС композиционного состава – матричная система и корундового керамобетона.

Из рис. 7 следует, что показатели как усадки, так и роста изучены в интервале  $T_{\rm ofm}$ 900-1600 °С. Из кривых 1 и 2 (как и в случае высокоглиноземистых керамобетонов, полученных с применением ВКВС композиционного состава [17, 18, 30]) видно, что по характеру зависимости усадки или роста от температуры обжига следует выделить три интервала температур, соответствующих преимущественному спеканию (I), муллитизации (II) и спеканию замуллитизированной матричной системы (III). Если интервал I соответствует T<sub>обж</sub> 900-1250 °C, то интервалы II и III соответствуют T<sub>обж</sub> 1250–1400 и 1400-1600 °C соответственно. При сопоставлении кривых 1 и 2 следует, что при всех значениях  $T_{\text{обж}}$  между ними наблюдается существенная разница. При этом показатели как усадки, так и роста образцов матричной системы (кривая 1) при всех значениях Тобж намного выше, чем у керамобетона (кривая 2). При этом максимальная разница отмечается при T<sub>обж</sub> 1250 °C (усадка) и 1400 °С (рост). Из анализа хода кривых 1 и 2 следует, что при превышении *Т*обж 1250 °C после достижения максимальной усадки (0,7 % для матричной системы и 0,20 % для керамобетона) наблюдается существенный рост образцов, обусловленный протеканием процесса муллитизации [17-19, 28-30]. Вследствие этого уже в интервале T<sub>обж</sub> 1310-1320 °C рост образцов как матричной системы, так и керамобетона компенсирует предшествующую усадку, т. е. при этом достигается нулевое значение линейных изменений размеров образцов. Если максимальная разница между показателями усадки образцов достигается при Тобж 1250 °С (в 3,7 раза), то максимальная разница между показателями роста — при Тобж 1400 °С (в 2,5 раза). Отмеченные различия в показателях усадки при T<sub>обж</sub> 1100 °C существенно ниже (в 2,2 раза). При превышении температуры обжига 1400 °С, соответствующей окончанию процесса муллитизации матричной

системы керамобетона, отмечается снижение роста вследствие спекания или усадки замуллитизированной матричной системы. При этом если при  $T_{ofsm}$  1500 °C этот эффект незначителен, то при повышении  $T_{ofsm}$  до 1600 °C показатели роста снижаются до 0,4 % (для матричной системы) и до 0,15 % (для керамобетона). Из рис. 7 следует также, что максимальная разница усадки матричной системы (1) и керамобетона (2) соответствует  $T_{ofsm}$  1250 °C, а максимальная разница роста —  $T_{ofsm}$  1400 °C: 0,5 % (0,7-0,2) и 0,6 % (1,0-0,4) соответственно.

Исходя из предположения о том, что заполнитель является безусадочным, а усадка определяется только спеканием матричной системы [7, 20, 21], расчетная величина усадки бетона  $Y_6^{\rm p}$ определяется соотношением

$$Y_{\rm 6}^{\rm p} = Y_{\rm M}^{\rm s}(1 - C_{V_{\rm s}}),$$

где  $Y_{\scriptscriptstyle M}^{\scriptscriptstyle 3}$  — реальная усадка матричной системы;  $C_{\scriptscriptstyle V_3}$  — объемное содержание заполнителя в бетоне (в данном случае  $C_{\scriptscriptstyle V_3}$  = 0,55).

Исходя из этого соотношения расчетные значения усадки бетона при 1250 °C :

 $Y_{6}^{p} = 0.7(1 - 0.55) = 0.7 \cdot 0.45 = 0.31$  %.

Фактическая (экспериментально определяемая) величина усадки бетона составляет 0,2 %. Величина нескомпенсированной («недопущенной») усадки У<sup>н</sup><sub>6</sub> определяется разницей между показателями расчетной У<sup>р</sup><sub>6</sub> и экспериментальной У<sup>3</sup><sub>6</sub>, т. е.

$$Y_{6}^{\text{H}} = Y_{6}^{\text{p}} - Y_{6}^{\text{s}} = 0,31 - 0,2 = 0,11$$
 %.

Аналогичным образом определяются и показатели как расчетного роста  $P_6^{\rm p}$ , так и нескомпенсированного роста бетона  $P_6^{\rm H}$ . Исходя из предположения, что рост бетона определяется только процессом муллитизации матричной системы и неизменностью объема заполнителя, эти показатели определяются соотношениями:

$$P_6^{\rm p} = P_{\rm M}^{\rm s} (1 - C_{V_3}) = 1,0.0,45 = 0,45 \%,$$
  

$$P_6^{\rm H} = P_6^{\rm p} - P_6^{\rm s} = 0,45 - 0,40 = 0,05 \%.$$

Из приведенных данных следует, что даже максимальные показатели реальных значений усадки или роста керамобетона (0,2 и 0,4 % соответственно) весьма незначительны и поэтому согласно схемам, показанным на рис. 1, рассмотренные керамобетоны характеризуются безусадочной матричной системой. Это следует из того факта, что в реальной области температур службы ( $T_{oбж}$  1300–1600 °C) как матричная система, так и керамобетон характеризуются оптимальными показателями роста.

В отличие от рассмотренных безусадочных керамобетонов португальские ученые [43] получили и исследовали БЦОБ корундового состава со значительной усадкой, возникающей в процессе их термообработки. В этой же работе [43] изучено влияние содержания объемной доли матричной системы БЦОБ корундового состава на некоторые их свойства. Эти бетоны были получены на основе табулярного глинозема восьми фракций при  $D_{\max}$  = 1,2 мм (заполнитель) и реактивного глинозема СТ 3000 SG фирмы Almatis. Принципиальным отличием данного БЦОБ от ранее рассмотренного керамобетона (см. рис. 7) является состав матричной системы. Если последняя в данном случае представлена на 100 % реактивным глиноземом, то матричная система, по данным [20, 21], кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит также ВДКС (11 %). Во всех составах заполнитель характеризовался коэффициентом распределения по Андреасену q = 0,35. На рис. 8, построенном по табличным данным публикации [43], показано влияние содержания матричной системы в бетонах, обожженных при 1600 °С, на показатели  $\Pi_{\text{отк}}$ ,  $\rho_{\text{каж}}$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$  и YL.

Из рис. 8 следует, что при увеличении *m* от 30 до 50 % р<sub>каж</sub> повышается от 3,0 до 3,38 г/см<sup>3</sup>, а П<sub>отк</sub> снижается от 11,3 до 8,8 %. Отмечается практически прямолинейная зависимость *YL* от *m*. При этом характерно, что увеличение *m* в 1,7 раза (от 30 до 50 %) сопровождается повышени-



Рис. 8. Влияние объемного содержания матричной системы *m* в исходных образцах корундовых БЦОБ, обожженных при 1600 °С, на  $\Pi_{\text{отк}}$  (1),  $\rho_{\text{каж}}$  (2),  $\sigma_{\text{изг}}$  (3) и YL (4)

ем YL в 3,4 раза (от 0,58 до 1,97 %). Максимальные значения  $\sigma_{\rm изг}$  достигаются при m = 40 % и составляют 60 МПа, а при m, равном 30 и 50 %,  $\sigma_{\rm изг}$  составляет 41,7 и 48,6 МПа соответственно.

Известно, что табулярный глинозем получают в шахтных печах при температуре обжига, достигающей 1800-1850 °С [5, 44, 45]. Получаемый на его основе огнеупорный заполнитель характеризуется  $\rho_{\text{каж}} = 3,60 \div 3,66$  г/см<sup>3</sup> и  $\Pi_{\text{отк}}$  до 3 %. Вполне обоснованно можно предположить, что в интервале температур обжига или службы бетона при 1500-1650 °С такой заполнитель является безусадочным. В то же время высокодисперсный материал матричной системы с  $d_{50} = 0,7$  мкм [43] в аналогичных условиях может обладать существенной (в пределах 8-12 %) линейной усадкой. У огнеупорного бетона с объемным содержанием матрицы 50 % (как в рассмотренном на рис. 8 случае) расчетный показатель усадки при этих условиях, согласно данным [43], должен находиться в пределах 4-6 %. Между тем из практики известно, что с учетом нескомпенсированной усадки У<sub>н</sub>, определяемой разницей между показателями расчетной и экспериментальной усадки [7, с. 275], при общей усадке бетона 2 % показатели У<sub>н</sub> могут находиться в пределах 2-4 %. При таких значениях вполне может проявляться эффект образования микротрещин (см. рис. 1, III, IV), что сопровождается снижением прочности и укрупнением поровой структуры бетона. Сопоставляя данные, показанные на рис. 8, со схемами развития трещин (см. рис. 1), можно предположить, что при содержании матричной системы 30, 40 и 50 % (и усадки 0,58, 1,40 и 1,97 %) структура изученных корундовых БЦОБ подобна типам, соответствующим схемам II, III и IV соответственно. Во многих случаях фактор существенного образования подобных структур может ухудшать служебные характеристики бетона. Между тем в некоторых случаях



**Рис. 9.** Порограммы образцов кварцешамотного вяжущего (1), шамотного керамобетона (2) и шамотного изделия (3); V — объем пор;  $d_n$  — диаметр пор

применения огнеупоров с требуемой повышенной термостойкостью целесообразно создание микротрещиноватой или фрагментарной структуры, что достигается регулированием показателя нескомпенсированной усадки [32–34]. Из изложенного следует, что оптимизация составов огнеупорных бетонов (прежде всего выбор соотношения матричной системы и заполнителя) должна осуществляться с учетом конкретных условий их службы.

Для оценки эффективности или оптимальности составов, а также технологии получения и структурных особенностей разных видов БЦОБ как композиционных материалов целесообразно сопоставление их механических свойств со свойствами как матричной системы, так и огнеупорных заполнителей в отдельности. Как следует из рис. 8, в интервале составов корундовых БЦОБ показатели о<sub>изг</sub> находятся в интервале 42–60 МПа. Между тем при принятой температуре обжига  $\sigma_{\text{изг}}$  образцов на основе высокодисперсного  $Al_2O_3$ при П<sub>отк</sub> до 3-5 % составляет 300-400 МПа [5, 20]. Примерно таким же уровнем прочности характеризуется и табулярный глинозем, полученный при температуре обжига 1800-1850 °C [44, 45]. Сопоставление приведенных данных с показателями изученных [5, 20, 21] корундовых БЦОБ показывает, что их прочность намного (в 5-7 раз) ниже, чем у исходных компонентов. В значительной степени это определяется и рассмотренными (см. рис. 1) дефектами структуры.

В отличие от приведенных данных, касающихся БЦОБ с беспористыми заполнителями, у керамобетонов, полученных с применением пористых заполнителей (алюмосиликатный шамот с разным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и бокситовый шамот), отмечается существенная разница. Характерной особенностью таких термообработанных керамобетонов является их повышенная механическая прочность по сравнению с прочностью исходных материалов (лом огнеупоров или кусковой шамот) [3, 5, 24, 31]. Такая особенность обусловлена тем, что 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 термообработанная матричная система характеризуется значительно большей прочностью по сравнению с зернистой составляющей, в данном случае реализуется своеобразный «эффект обоймы» [31]. Рассмотренная особенность формирования структуры керамобетонов с применением пористых заполнителей обусловливает создание тонкокапиллярной структуры; последнее следует из порограмм, показанных на рис. 9 [4, с. 297; 24].

Если обычное шамотное изделие или лом на его основе (см. рис. 9, кривая 3) характери-

зуется преимущественным размером пор от 2 до 50 мкм, то в матричной системе на основе ВКВС шамотного состава этот показатель составляет 0,2-2,0 мкм (кривая 1). Керамобетон на основе пористого шамотного заполнителя и вяжущего характеризуется промежуточной поровой структурой. Если в шамоте из обычных прессованных обожженных шамотных огнеупоров содержание канальных пор (> 5 мкм), которые являются проницаемыми для металлургических шлаков [4, 5, 39], составляет 30-60 % (см. рис. 9), то в керамобетоне до 5-10 %. Это достигается созданием безусадочной матрицы (вяжущего), например с применением ВКВС кварцешамотного состава в шамотных керамобетонах [24]. Исключительная эффективность структуры рассматриваемых керамобетонов следует из данных их промышленных испытаний [4, 24]. Керамобетоны с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27 % успешно испытаны в качестве футеровочных плит промежуточных ковшей Оскольского электрометаллургического комбината. Характерно, что удельный износ керамобетона на основе лома огнеупоров ШКШ (28 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оказался в 4 раза ниже, чем износ огнеупоров КШУ-37 (с повышенным по сравнению с керамобетоном содержанием  $Al_2O_3$ ).

#### Библиографический список

1. *Pivinskii, Yu. E.* Cast oxide refractories of a grainy structure. Initial compositions and principles of molding / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories. — 1985. — Vol. 26, № 5/6. — P. 261–267.

**Пивинский, Ю.** Е. Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Исходные составы и закономерности их формования / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1985. — № 6. — С. 6–11.

2. *Pivinskii, Yu. E.* Cast oxide refractories of a grainy structure. 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.

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

4. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Избр. труды. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

5. **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.

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

7. **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.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к БЦОБ рассмотрен механизм контактных взаимодействий в системе спекаемая матричная – объемопостоянный (неспекаемый) заполнитель и представлены возможные типы развития трещин и характер трещинообразования в структуре материала. В большинстве случаев оптимальной для БЦОБ является структура с безусадочной или низкоусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов, полученных с применением матричных систем на основе ВКВС композиционного состава, показаны возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемопостоянства (низкая усадка или умеренный рост). Изучены процессы спекания и муллитообразования матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов при неизотермическом и изотермическом режиме. Дилатометрическими исследованиями установлено, что в интервале 1100-1250 °C происходят начальная стадия муллитизации и преобладающее спекание (усадка), в интервале 1250-1500 °С наблюдается муллитизация, сопровождаемая ростом. Применительно к корундовым керамобетонам проведена сопоставительная оценка влияния термообработки на показатели усадки и роста матричной системы и бетона.

#### (Продолжение следует)

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

9. **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.

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. Gorokhovsky // 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.

11. **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 З. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит –

кварцевое стекло / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон //* Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19-26.

13. **Grischpun, E. M.** Production and service of highalumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grischpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41,  $\mathbb{N}$  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.

14. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / *E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

**Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37-44.

15. *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. — 2015. — 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.

16. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, No 5. — P. 544–550.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

17. **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 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 З. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.

18. *Pivinskii, Yu. E.* Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castigs 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. 25-33.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 25–33.

20. **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.

21. *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.

22. **Замятин, С. Р.** Огнеупорные бетоны : справочник / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. В. Хорошавин [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 192 с.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны / Ю. *Е. Пивинский.* — Белгород : БелГТАСМ, 1996. — 148 с. 24. **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.

25. **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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC-C / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24-31. 26. **Dyakin, P. V.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>-SiC system. Part 3 / P. V. Dyakin, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, No 5. — P. 445–453.

Дякин, П. В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC. Часть 3 / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 14-22.

27. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC system. Part 4 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 142–148.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC. Часть 4 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3.— С. 21–27.

28. Дякин, П. В. Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2020. — № 2. — С. 115-124.

29. **Pivinskii**, **Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind.Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

Пивинский Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

30. **Pivinskii**, **Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol 57,  $\mathbb{N}$  5. — P. 536–544.

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

31. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.

32. **Шевцов, Р. Н.** Разработка безусадочной муллитокорундовой массы для футеровки сталеразливочного ковша / *Р. Н. Шевцов, Ю. Ю. Третьякова, Л. Д. Пилипчатин //* Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 10. — С. 30–35.

33. **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. 34. **Плетнев, П. М.** Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П. М. Плетнев, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин, Д. С. Тюлькин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 36-43.

35. **Pivinskii**, **Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A. Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. -2018. - Vol. 58, Ne 6. - P. 652-659.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

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

37. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок огнеупорных глин в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов. П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2020. — № 10. — С. 18–26.

38. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / *В. Ф. Павлов.* — М. : Стройиздат, 1977. — 240 с.

39. **Кащеев И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

40. *Андрианов, Н. Т.* Химическая технология керамики / *Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков* [и др.]. — 2-е изд.; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

41. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.

42. **Зальманг, Г.** Физико-химические основы керамики / *Г. Зальманг* ; пер. с нем. ; под ред. П. П. Будникова. — М. : Госстройиздат, 1959. — 369 с.

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

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

45. Шнабель, М. Современные представления о плавленых и спеченных огнеупорных заполнителях / М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.

Получено 07.04.21 © Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2021 г.