

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 9. ВКВС и керамобетоны в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC^*$

Охарактеризован приоритетно-хронологический аспект исследований и технологических разработок в области SiC-содержащих ВКВС и керамобетонов в системах $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ и $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. Рассмотрены результаты исследований влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) высокотемпературной термообработки на кинетику окисления SiC разной дисперсности и содержания. Заметное окисление, сопровождаемое увеличением массы и ростом образцов, отмечается после 1200 °С и значительное при 1300–1400 °С. Изучено влияние температуры обжига в области 1000–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) на динамику фазовых превращений и структуру образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC. В отличие от обжига в воздушной среде при службе монолитных желобных масс в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ рабочая поверхность бетона за счет чугуна и шлака в значительной степени оказывается изолированной от воздушной среды. Это резко уменьшает скорость как окисления SiC, так и выгорания углерода. Охарактеризовано зональное строение футеровки. Приведены данные по влиянию нагрева и охлаждения на модуль упругости керамобетона.

Ключевые слова: ВКВС, керамобетоны, матричная система, карбид кремния, шамот, боксит, прирост массы, степень окисления, монолитная футеровка, шлакоустойчивость.

Вплоть до середины 90-х годов прошлого века керамобетоны, как правило, характеризовались однородным химическим составом. В них как их вяжущая (матричная) система, так и заполнитель были представлены материалами одинакового или близкого оксидного химического состава [1]. Между тем во второй половине 90-х годов возникла необходимость значительного улучшения эксплуатационных характеристик формованных и неформованных керамобетонов с преимущественным высокоглиноземистым составом.

Эта задача была успешно решена благодаря совершенствованию исходного состава огнеупоров разных видов. Улучшенные составы огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей отличаются содержанием SiC разной дисперсности: в пределах 10–15 % для набивных масс и до 30 % для виброналивных [2–9]. При этом значительная доля вводи-

мого в состав SiC имеет дисперсность 3–100 мкм и входит в состав матричной системы бетонов; остальная доля SiC входит в состав мелкого (0,1–0,5 мм) и среднего (0,5–2,0 мм) огнеупорного заполнителя. Эффективность присутствующего в составе масс SiC обусловлена его высокой шлакоустойчивостью вследствие того, что неокисленный SiC со шлаком во взаимодействие не вступает.

СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

Первые исследования по получению ВКВС карбида кремния были проведены во второй половине 80-х годов прошлого века [1, 10]. С учетом высокой твердости материала и повышенного намола керамических мелющих тел мокрый помол SiC осуществляли стальными мелющими телами повышенной износостойкости в щелочной области pH (10,0–10,5) до получения 45–50 % частиц размерами менее 5 мкм. На основе суспензий, характеризующихся тиксотропно-дилатантным характером течения и исходной объемной концентрацией $C_v = 0,65$, были получены отливки пористостью 25–30 %.

Первые исследования по получению ВКВС композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$, а также керамобетонов на их основе также были проведены в конце 80-х годов прошлого века [11]. В качестве исходных материалов были

* Продолжение. Части 1–8 опубликованы в № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2010 г., № 1 и 5 за 2021 г.



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

использованы лом двух типов высокоглиноземистых огнеупоров (Al_2O_3 67 и 75 %, SiO_2 22 и 33 %), а также отходы карбидкремниевых огнеупоров (86 % SiC, 12 % SiO_2). Максимальное содержание SiC в ВКВС составляло 55 %. Мокрый помол суспензий осуществляли в шаровой мельнице в щелочной среде (рН 9,0–11,0) при плотности 2,20–2,45 г/см³. Шликерные отливки на основе полученных ВКВС характеризовались исходной пористостью 17–22 % и высокими пределами прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ и сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ (5 и 20 МПа соответственно). На основе этих суспензий, а также полифракционных заполнителей из боя высокоглиноземистых и карбидкремниевых изделий в полупромышленных условиях была изготовлена партия блоков для футеровки заслонок завалочных окон мартеновских печей на металлургическом комбинате им. Ильича (г. Мариуполь, Украина). При этом срок службы керамобетонной футеровки оказался в среднем в 2,5 большем, чем у футеровки из обычно применяемых для этой цели хромитопериклазовых изделий [12].

Приоритетный характер исследований в области SiC-содержащих огнеупоров, изготовленных по технологиям ВКВС, подтверждается серией изобретений по разработкам Всесоюзного института огнеупоров [13–15]. В частности, предложены керамобетонные муллитокарбидкремниевые массы на основе ВКВС муллитового состава с применением заполнителя на основе боя отходов карбидкремниевых огнеупоров [13]. Кроме того, предложен состав суспензии из отходов карбидкремниевых производства с содержанием SiC более 65 % [14]. Предложен и опробован метод получения SiC-содержащей керамики, упрочненной способом гидротермальной (автоклавной) обработки [15].

В БГТУ имени В. Г. Шухова были проведены системные исследования технологии муллитокарбидкремниевых керамобетонов [16, 17]. Первоначально были изучены составы, в которых в качестве матричной системы применяли ВКВС на основе лома огнеупоров марки МЛО-62 (Семилукский огнеупорный завод), а в качестве огнеупорного заполнителя — полифракционный мелкозернистый SiC с размерами частиц от 0,2 до 1 мм ($d_m = 0,32$ мм). Показано [18], что фазовый состав изделий МЛО-62 характеризуется содержанием муллита в пределах 63–68 %, корунда 10–20 % и стеклофазы 15–25 % при общем содержании Al_2O_3 66–67 % и SiO_2 31–33 %.

На основе ВКВС высокоглиноземистого состава плотностью 2,37 г/см³ ($C_v = 0,66$, влажность $W = 15$ %) и карбидкремниевым заполнителем с разным значением C_v в формовочной системе были получены опытные образцы керамобетонов. Как исходная ВКВС, так и саморастекающиеся смеси с заполнителем характеризовались тиксотропно-дилатантным характером

течения [16]. Исходные образцы с содержанием SiC 20–40 % имели открытую пористость $P_{\text{отк}}$ 17,5–18,0 %. Установлено, что заметное спекание, сопровождаемое уменьшением $P_{\text{отк}}$ на 2 %, отмечается при 1200 °С; при этом усадка около 0,45 %, а $\sigma_{\text{сж}}$ 80–100 МПа. Повышение температуры обжига до 1350 °С не обеспечивает дальнейшего спекания, вследствие чего показатели усадки, $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ не изменяются, что, по всей видимости, обусловлено заметным окислением частиц SiC, сопровождающимся увеличением массы образцов.

Установлено, что образцы с 40 %-ным содержанием SiC после предварительного обжига при 1300 °С характеризуются температурой начала деформации под нагрузкой 1570 °С; их 4 %-ная деформация в пределах 1710–1720 °С [17]. Приведенные данные на 70–80 °С превышают аналогичные показатели подобных по составу огнеупоров, полученных по традиционной технологии [19]. Опытные образцы-кубы с ребром 5 см, обожженные при 1350 °С, обладали повышенной термостойкостью. Так, после 5 водяных теплосмен от 1000 °С показатели $\sigma_{\text{сж}}$ обожженных образцов были только на 15–18 % ниже исходных. Высокая термостойкость полученных керамобетонных образцов обусловлена как их микротрещиноватой структурой, так и высокой теплопроводностью SiC. Известно, что при 1000 °С теплопроводность SiC выше, чем у корунда и муллита, в 3 и 5 раз соответственно [2, с. 51, 20].

На основе высокоглиноземистого шамота с преимущественно муллитовым составом посредством мокрого измельчения получены ВКВС, характеризующиеся высокой концентрацией и тиксотропно-дилатантным характером течения [21]. Для получения ВКВС композиционного состава в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC в состав этой ВКВС вводили предварительно диспергированный в воде SiC полифракционного состава в количестве от 10 до 40 %. ВКВС композиционного состава являлась матричной системой для получения муллитокарбидкремниевых керамобетонов с муллитовым заполнителем. Изучено влияние температуры обжига (1200 и 1400 °С) на $\sigma_{\text{сж}}$ и окисляемость SiC, оцениваемую по приросту массы образцов. Влияние содержания SiC на термостойкость изучали методом термоциклирования на образцах, предварительно обожженных при 1350 °С. При этом показатели $\sigma_{\text{сж}}$ исходных образцов (без SiC) и с 10 % SiC после обжига были сопоставимы (110–115 МПа). Между тем, как следует из рис. 1, максимальными значениями $\sigma_{\text{сж}}$ после испытаний характеризуются образцы на основе вяжущего с 10 % SiC. Эти показатели только на 15–20 % ниже, чем у исходных образцов (до термоциклирования). Относительное снижение $\sigma_{\text{сж}}$ исходных образцов (без SiC) при этом составляет 40–50 %. Обнару-

жено, что образцы, подвергнутые этим испытаниям, характеризовались увеличением пористости на 0,8–1,0 % (по сравнению с исходными). Это может свидетельствовать о развитии в материале микротрещиноватой структуры, которая благоприятствует повышению его термостойкости. Относительно меньшие показатели $\sigma_{сж}$ образцов с повышенным содержанием SiC связаны с существенным увеличением суммарного окисления SiC, сопровождаемого эффектом роста образцов при обжиге и снижением их прочности.

Для получения прессованных муллитокорундовых материалов предложен [22] способ предварительной подготовки матричной системы, содержащей SiC для формовочных систем с зернистым наполнителем ($d_{max} = 1$ мм). При этом матрица получена совместным мокрым помолем смеси, содержащей муллит, глинозем и карбид кремния. Полученная при этом суспензия (ВКВС) с содержанием SiC 20–25 % характеризовалась высокодисперсным и в то же время полидисперсным размером частиц в интервале от 50 нм до 10 мкм. Выбор такого состава матричной системы был обусловлен задачей получения безусадочных или низкоусадочных высокопрочных изделий с повышенной точностью геометрических размеров. Можно предположить, что эта цель в данном случае достигалась за счет того, что при принятых температурах обжига SiC в матричной системе после окисления и взаимодействия с Al_2O_3 образуется муллит. Процессы сопровождаются существенным ростом объема, что компенсирует эффект усадки за счет спекания материала. Следует отметить высокую интенсивность измельчения SiC при сухом помоле в отличие от оксидных и силикатных материалов. Согласно рис. 1 [22] при этом возможно измельчение SiC до получения частиц размерами менее 1 мкм. Можно предположить, что это обусловлено кристаллохимическими

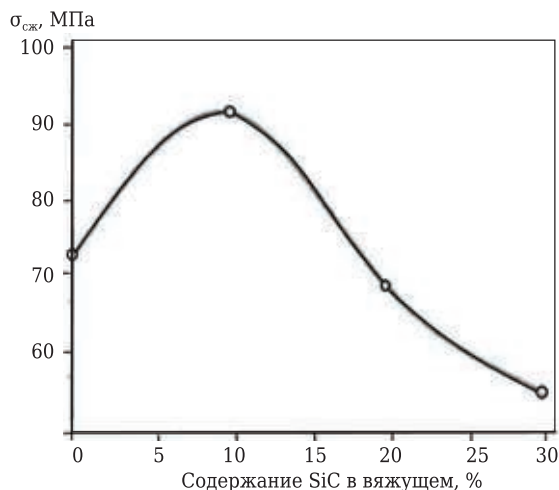


Рис. 1. Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на $\sigma_{сж}$ образцов керамобетон после 10 термоциклов (1300 °С – вода)

особенностями строения SiC по сравнению с оксидными и силикатными материалами, высокая степень измельчения которых достигается только при мокром помоле [1, 8].

В последние годы обширные исследования в рассматриваемой области проведены в БГТУ имени В. Г. Шухова [23–27]. Так, в статье [23] изложены результаты исследований получения мокрым помолом ВКВС карбида кремния (SiC 99 %, SiO_2 0,5–1,0 %) в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и такими же мелющими телами. Помолом с постадийной загрузкой были получены ВКВС плотностью 2,30–2,38 г/см³, $d_m = 4,8$ мкм и содержанием около 10 % частиц размерами менее 1 мкм, в том числе 0,5–0,8 % наночастиц. Как и для ВКВС карбида кремния, молотых в металлической мельнице, в данном случае отмечен тиксотропно-дилатантный характер течения. Шликерные отливки исходной пористостью 26 % обжигали в интервале 1100–1300 °С. Несмотря на это, показатели как $P_{отк}$, так и $\sigma_{изг}$ при всех значениях $T_{обж}$ оказались близкими: 25,9–26,7 % и 87,3–89 МПа соответственно. При этом при повышении $T_{обж}$ от 1100 до 1300 °С увеличивались усадка от 0,2 до 1,2 % и прирост массы образцов вследствие окисления SiC от 2,65 до 3,45 %.

В работе [26], посвященной изучению керамических вяжущих в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC, в качестве исходных материалов использовали высокоглиноземистый шпат ШВГ-77 и черный карбид кремния. Вяжущие суспензии смешанного состава получали способом предварительного раздельного получения ВКВС шпата и SiC с применением мокрого помола в керамической мельнице и стабилизировали, а затем смешивали в разной пропорции. Исходные суспензии характеризовались близкими значениями объемной концентрации и влажности: C_v 0,62 и 0,65, W 15,4 и 16,3 % для ВКВС шпата и SiC соответственно. У всех составов смешанных суспензий (с шагом 10 %) отмечался тиксотропно-дилатантный характер течения.

В последующем исследовании [27] состав вяжущего (30 % SiC и 70 % шпата) был изучен применительно к получению образцов керамобетона. Исходная суспензия этого состава была изготовлена способом совместного мокрого помола и характеризовалась плотностью 2,41 г/см³ ($C_v = 0,65$, $W = 13,8$ %) и тиксотропным характером течения. Образцы в виде кубов с ребром 30 мм, полученные шликерным литьем, характеризовались $P_{отк}$ 23 %, а после обжига при 1300 °С $P_{отк}$ 19,5 % и $\sigma_{сж}$ 130 МПа. Изучено влияние содержания вяжущего в формовочной системе на усадку, $P_{отк}$, $\rho_{каж}$ и $\sigma_{сж}$ образцов бетона после обжига при 1300 °С. При этом исходные образцы, содержащие муллитокорундовый наполнитель (Al_2O_3 не менее 75 %) в количестве 30–60 %, были изготовлены как вибропрессованием, так

и статистическим прессованием. У образцов с 50 % вяжущего, термообработанных при 1300 °С с выдержкой 1 ч, отмечены минимальные значения $P_{отк}$ (12–14 %) и максимальные значения $\sigma_{сж}$ (75–80 МПа); этому составу соответствовала усадка 0,35 %. При содержании вяжущего 30 и 40 % $\sigma_{сж}$ образцов, спрессованных обоими методами, составлял 55–65 и 65–70 МПа соответственно.

Впервые получены образцы керамобетонов карбидкремниевых составов на основе вяжущей суспензии SiC как матричной системы и полифракционного (0,5–5,0 мм) заполнителя на основе SiC [24]. Образцы формовали как обычным прессованием (давление от 5 до 100 МПа), так и методом пластического формования. В последнем случае в состав масс вводили около 10 % пластифицирующей глины и формование осуществляли при влажности масс 11–12 %. Минимальные значения $P_{отк}$ (20 %) и максимальные значения $\sigma_{сж}$ (57 МПа) образцов пластического формования были получены при содержании вяжущего 40 % и $T_{обж}$ 1300 °С. У спрессованных образцов этих же составов показатели $P_{отк}$ составили 18 %, а $\sigma_{сж}$ 68 МПа. Отмечено, что достигнутые в этой работе свойства аналогичны свойствам рекристаллизованных карбидкремниевых материалов. Детальные исследования влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) высокотемпературной термообработки на окисляемость и свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава, содержащих SiC, проведены в серии работ [28–33].

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ SiC НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Основная проблема, возникающая при изготовлении и службе карбидкремниевых или карбидкремнийсодержащих огнеупоров, состоит в способности содержащегося в них SiC к окислению, что заметно ухудшает их эксплуатационные свойства [19]. На процесс окисления значительно влияет не только дисперсность частиц, но и среда при обжиге, пористость, газопроницаемость изделий и ряд других факторов [19, 20]. Известно, что уменьшение размера зерен SiC в одинаковых условиях интенсифицирует процесс его окисления, так как увеличивает реакционную поверхность SiC. На рис. 2 [19, с. 36] показана зависимость степени окисления SiC от размера его зерен при 1300 °С с выдержкой 8 ч. При уменьшении d от 500 до 100 мкм степень окисления SiC увеличивается в 4 раза, а от 100 до 3,1 мкм — в 30 раз. Если учесть, что в приведенных примерах разница в показателях удельной поверхности частиц различается в 5 раз (500 и 100 мкм) или в 32 раза (100 и 3,1 мкм), становится очевидным, что фактором, определяющим скорость окисления, является удель-

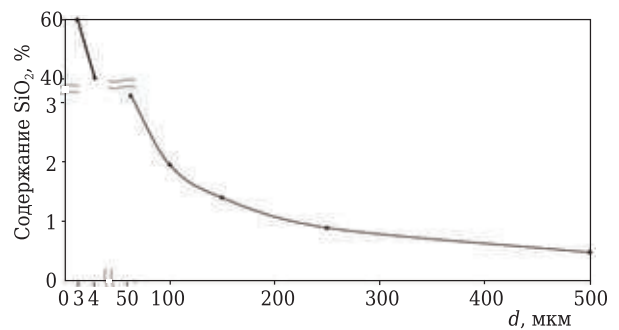


Рис. 2. Влияние размера d частиц SiC на степень окисления SiC за 8 ч при 1300 °С [19]

ная поверхность раздела фаз. Принято считать, что в общем случае количество окисленного SiC (или образовавшегося SiO_2) при высоких температурах пропорционально корню квадратному от времени, т. е. скорость окисления подчиняется параболическому закону.

При производстве и применении разных огнеупорных материалов, получаемых с применением ВКВС и содержащих SiC, особое место занимают керамобетонные массы для монолитной футеровки желобов доменных печей [2–9, 33]. Для этих масс, содержащих 14–30 % SiC, проблема окисления весьма актуальна. Это обусловлено тем, что не только SiO_2 , образующийся при окислении SiC, но и вторичный муллит, синтезируемый в процессе службы футеровки, обладают значительно меньшей шлакоустойчивостью, чем SiC. Как известно [34], максимальная стойкость монолитной футеровки желобов доменных печей достигнута с применением виброналивных керамобетонных масс, содержащих до 30 % полидисперсного SiC. Как сообщается в публикациях [3, с. 647; 35], «в первом квартале 2002 г. на доменной печи НТМК достигнута рекордная стойкость футеровки до первого ремонта — 305 тыс. т ванадиевого чугуна». Содержание SiC в набивных массах для желобов доменных печей, уплотняемых методом послойного вибротрамбования, составляет 12–15 %. При этом SiC характеризуется полидисперсным составом.

В работе [28] проведены исследования влияния дисперсности добавок SiC в ВКВС композиционного состава на свойства материалов на их основе после обжига в интервале 1000–1400 °С. В качестве базовой была принята ВКВС композиционного состава, полученная совместным мокрым помолом китайского боксита марки Rota-HD (89 % Al_2O_3) и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). Как следует из таблицы, исходная суспензия (состав 1) имеет плотность 2,76 г/см³ ($C_V = 0,70$) и $d_m = 9,0$ мкм. Твердая фаза ВКВС содержит, мас. %: Al_2O_3 78, SiO_2 17 и TiO_2 3,5. При этом составы 2–5 характеризуются равным содержанием SiC (10 %), но разной дисперсностью, в составе 6 содержание SiC 30 %. Добавки SiC в состав базовой суспензии вводили в

виде предварительно диспергированных в воде порошков ($pH = 9,0 \div 9,5$) с последующим смешением. Образцы в виде балочек ($10 \times 10 \times 80$ мм), полученные шликерным литьем, обжигали в электропечи в интервале $1000\text{--}1400$ °C с выдержкой 5 ч. Исходные образцы и образцы с 10 % SiC после 120 °C характеризовались достаточно низкими показателями $P_{отк}$ ($14,2\text{--}16,5$ %, см. таблицу, составы 1–5). Данный факт объясняется полидисперсным зерновым составом, достижением необходимых реотехнологических свойств ВКВС, наностабилизацией, проявлением синергетического эффекта, способствующего минимальной вязкости и получению плотных отливок [8, с. 376; 36, 37]. Из таблицы следует, что медианный диаметр d_m частиц SiC находится в интервале $5,7\text{--}150$ мкм.

На рис. 3, а–г по данным [28] показаны зависимости показателей усадки или роста, изменения массы, открытой пористости и прочности при изгибе образцов от температуры их

обжига с выдержкой 5 ч. Уже при $T_{обж}$ 1000 °C в образцах всех составов наблюдается усадка. При этом максимальные ее значения ($0,3$ %) характерны для образцов исходного состава 1; у образцов с добавкой SiC показатели YL находятся в пределах $0,08\text{--}0,20$ %. При $T_{обж}$ 1200 °C YL изменяется незначительно. Существенный рост образцов отмечается после обжига при 1300 °C. У образцов исходного состава (кривая 1) значения $P = 0,61$ %. Минимальные показатели P при этом ($0,07\text{--}0,36$ %) характерны для образцов, содержащих SiC с d_m $5,7$ и $27,4$ мкм (кривые 2 и 3). У образцов с добавками SiC с $d_m = 57$ мкм (кривая 4) и более крупного зернистого SiC (кривая 5) значения P составляют $0,83$ и $0,7$ % соответственно. У образцов с 30 % добавки SiC полидисперсного состава отмечаются средние показатели роста ($0,5$ %). При повышении $T_{обж}$ до 1400 °C у образцов составов 1 и 6 наблюдается уменьшение значений P , что свидетельствует о протекании процесса спекания. У образцов всех

Состав и основные характеристики ВКВС и отливок из них

Состав*	SiC		ВКВС				Отливки (120 °C)	
	размер частиц, мкм	d_m , мкм	ρ , г/см ³	pH	ВУ, °E	d_m , мкм	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³
1	–	–	2,76	7,70	18,0	9,0	16,0	2,96
2	3–9	5,7	2,62	8,90	12,0	8,1	16,5	2,92
3	3–100	27,4	2,64	8,85	10,0	10,9	16,5	2,90
4	30–100	57,0	2,65	8,90	9,0	11,1	16,0	2,93
5	120–200	150,0	2,64	9,00	5,3	13,1	14,2	2,98
6	3–200	90,0	2,66	9,20	20,0	16,2	18,0	2,77

* Составы: 1 — исходный на основе ВКВС боксита; 2–5 — с добавкой 10 % SiC, 6 — с добавкой 30 % SiC.

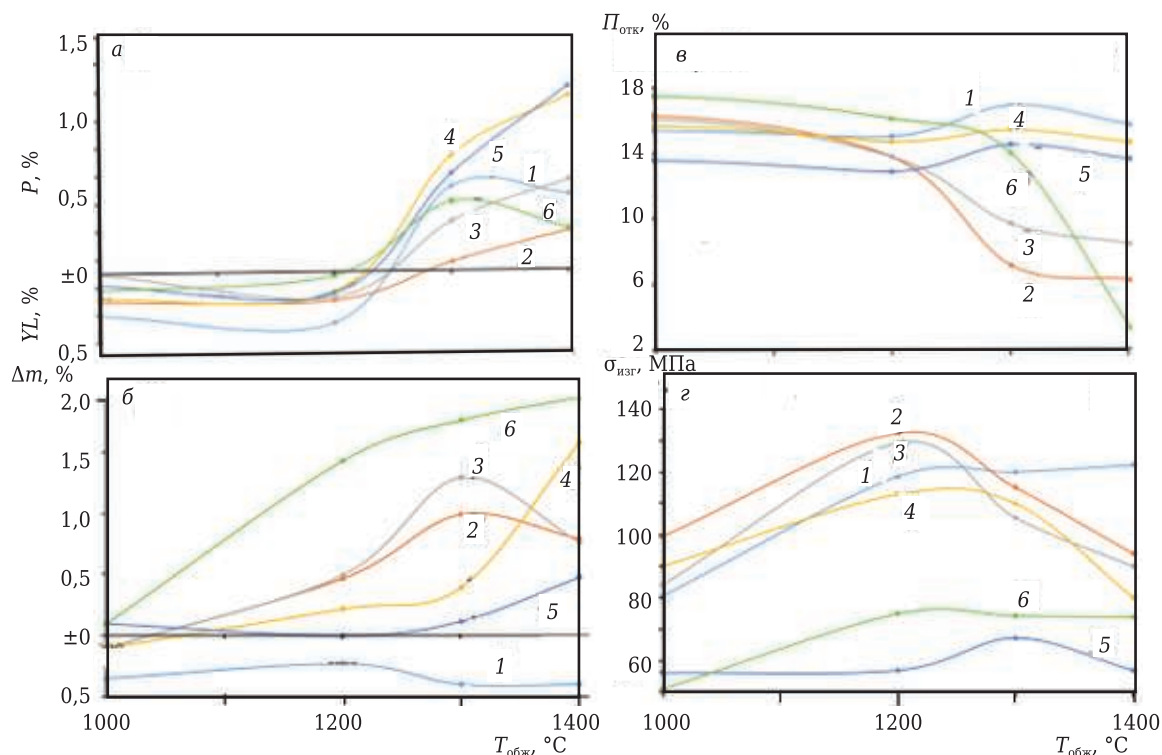


Рис. 3. Влияние $T_{обж}$ на усадку YL или рост P (а), изменение массы Δm образцов (б), их $P_{отк}$ (в) и $\sigma_{изг}$ (г); цифры на кривых — номер состава (см. таблицу)

составов с добавкой 10 % SiC отмечается заметный (кривые 2, 3) или существенный (кривые 4, 5) рост.

Из рис. 3, б следует, что у образцов исходного состава 1 (кривая 1) Δm при 1400 °C составляют 0,4 %. У образцов составов 2–5 с 10 % добавки SiC при $T_{обж}$ выше 1200 °C показатели P возрастают с увеличением дисперсности SiC. У образцов с 10 % SiC (кривые 2–5), обожженных при 1300 °C, наблюдается закономерное влияние дисперсности SiC на Δm , которое постепенно уменьшается от 1,0 до 0,12 %. При максимальной $T_{обж}$ 1400 °C у образцов с повышенной крупностью частиц (кривые 5 и 6) значения Δm существенно увеличиваются (до 0,48 и 1,96 % соответственно). Между тем у образцов, содержащих тонкодисперсный SiC (кривые 2 и 3), после $T_{обж}$ 1400 °C наблюдается заметное (до 0,8 %) уменьшение Δm . Это, по всей видимости, обусловлено следующим. Как следует из рис. 3, в, у образцов составов 2 и 3 уже при $T_{обж}$ 1300 °C существенно снижается $P_{отк}$, которая уменьшается при $T_{обж}$ 1400 °C до 6,3 и 8,5 % соответственно. Эти значения существенно ниже, чем у образцов составов 4 и 5 (14,6 и 13,6 % соответственно). Между тем показатели пористости и поровая структура материалов существенно влияют на кинетику окисления SiC. Известно, что уменьшение пористости существенно снижает степень окисления SiC [19].

Закономерно, что при всех температурах обжига наибольшим Δm (см. рис. 3, б) обладают образцы состава с максимальным (30 %) содержанием полидисперсного SiC с размерами частиц от 3 до 200 мкм. Уже при $T_{обж}$ 1200 °C Δm этих образцов почти в 3 раза выше, чем у образцов составов 2 и 3. Относительное замедление Δm при $T_{обж}$ 1400 °C по сравнению с 1300 °C (1,96 % по сравнению с 1,77 %) обусловлено резким уменьшением $P_{отк}$ образцов при максимальной температуре обжига (до 3,4 % по сравнению с 14 % при $T_{обж}$ 1300 °C).

При анализе данных рис. 3 следует учитывать важную особенность SiC-содержащих материалов: окисление SiC с переходом в SiO₂ сопровождается существенным приростом массы и увеличением объема. Вследствие того что молярное соотношение SiO₂:SiC = 1,50, масса образовавшегося SiO₂ при полном окислении SiC в 1,5 раза выше, чем у исходного SiC [19]. Кроме того, истинная плотность образовавшегося при этом SiO₂ в виде кристобалита (2,32 г/см³) значительно ниже, чем у исходного SiC (3,21 г/см³). Таким образом, вследствие снижения истинной плотности (на 38 %) и полуторного роста объема при окислении SiC при полном переходе SiC в SiO₂ объем материала увеличивается в 2,07 раза. Согласно [19, с. 175] «переход SiC в SiO₂ приводит к необратимому увеличению объема в ~ 2,1 раза».

Исходя из данных по содержанию SiC в изученных материалах (10 и 30 % SiC), можно пред-

положить, что при полном переходе SiC в SiO₂ прирост массы образцов составит 5 и 15 % соответственно и по этому показателю (см. рис 3, б) можно ориентировочно вычислить долю SiC, перешедшую в SiO₂. При этом дополнительно следует учитывать компенсацию предшествующих потерь массы при прокаливании (~0,3 % у образцов с 10 % SiC и 0,2 % у образцов с 30 % SiC). Исходя из изложенного, доля окисленного SiC в образцах составов 2 и 3 при $T_{обж}$ 1400 °C составит ориентировочно 20 %, составов 4, 5 и 6 — соответственно 36, 16 и 14 %. Как следует из рис. 3, б, максимальный прирост массы (1,96 %) при $T_{обж}$ 1400 °C наблюдается у образцов с 30 % полидисперсного SiC, а минимальный (0,48 %) — у образцов с 10 % относительно крупнозернистого SiC.

Как отмечено в публикации [19, с. 188], на окисляемость SiC в карбидкремниевых огнеупорах на кремнеземистой связке значительно влияют пористость и газопроницаемость материала. Поэтому относительно низкий прирост массы образцов составов 2 и 3 можно объяснить значительным их спеканием уже при 1300 °C, что, как это следует из рис. 3, в (кривые 2 и 3), сопровождается существенным уменьшением пористости. На рис. 3, в показана зависимость $P_{отк}$ от $T_{обж}$ для образцов всех составов. Повышение $T_{обж}$ образцов от 1000 до 1200 °C не приводит к существенному изменению их $P_{отк}$; существенное уменьшение (кривые 2, 3) или увеличение $P_{отк}$ (кривые 1, 4, 5) наблюдается при $T_{обж}$ 1300 °C. Если максимальные значения $P_{отк}$ при этом отмечаются у образцов исходного состава 1 (16,9 %), то минимальные показатели (7,2 %) — у образцов с 10 % высокодисперсного SiC (кривая 2). Относительно низкое значение $P_{отк}$ (9,7 %) характерно также для образцов с $d_m = 27,4$ мкм (кривая 3). Показатели $P_{отк}$ образцов с SiC других составов (кривые 4, 5) достаточно близки и находятся в интервале 14,5–15,4 %. Повышение $T_{обж}$ до 1400 °C не приводит к существенному снижению $P_{отк}$ образцов (кривые 1–5). Исключение составляют образцы с 30 % полидисперсного SiC (кривая 6); у этого состава отмечается резкое (до 3,4 %) снижение $P_{отк}$.

На рис. 3, г показаны зависимости $\sigma_{изг}$ образцов от $T_{обж}$. Уже после $T_{обж}$ 1000 °C образцы характеризуются довольно высокими значениями $\sigma_{изг}$ (50–100 МПа). Максимальными значениями $\sigma_{изг}$ после $T_{обж}$ 1000 и 1200 °C (от 90 до 132 МПа) характеризуются образцы с 10 % тонкодисперсного SiC (кривые 2, 3). При $T_{обж}$ 1200 °C эти данные даже несколько выше, чем у образцов исходной ВКВС (118 МПа). Минимальными значениями $\sigma_{изг}$ при всех $T_{обж}$ характеризуются образцы составов 5 и 6 (50–75 МПа). После обжига при 1300 °C значения $\sigma_{изг}$ образцов (кривые 1–4) довольно близки (105–120 МПа). Если у исходных образцов (кривая 1) при повышении $T_{обж}$

до 1400 °C $\sigma_{изг}$ остается постоянным (122 МПа), то у образцов составов 2–4 существенно уменьшается (80–94 МПа). Из анализа зависимости $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$ для образцов составов 2 и 3 (см. рис. 3, з) следует, что для них характерно повышение $\sigma_{изг}$ до $T_{обж}$ 1200 °C и снижение $\sigma_{изг}$ при $T_{обж}$ 1300 и 1400 °C.

На основании анализа изменения линейных размеров и зависимости $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$ на рис. 4 показана взаимосвязь показателей $\sigma_{изг}$ с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с $d_m = 5,7$ мкм при обжиге в интервале 1000–1400 °C. Видно, что отмеченная закономерность связана с тем, что для интервала температур I характерно спекание, сопровождаемое небольшой усадкой, уменьшением $P_{отк}$ и значительным $\sigma_{изг}$. В интервале II отмечается рост, обусловленный муллитизацией материала и окислением SiC. При этом, несмотря на значительное уменьшение пористости, показатели $\sigma_{изг}$ заметно уменьшаются.

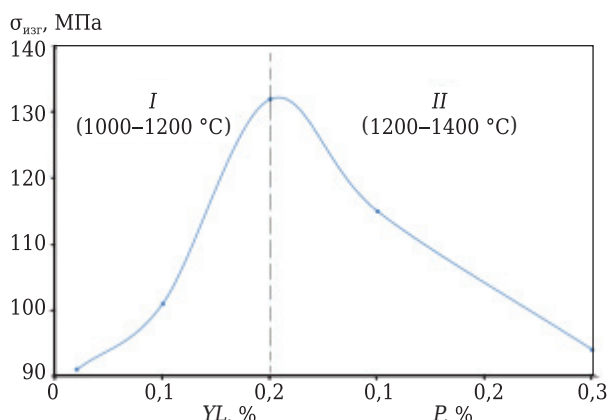


Рис. 4. Взаимосвязь $\sigma_{изг}$ с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с $d_m = 5,7$ мкм, при обжиге в интервале 1000–1400 °C: I — интервал усадки; II — интервал роста

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ

В работе [32] изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C и длительной выдержки в туннельной печи (ТП, 60 ч при 1300–1400 °C) на динамику фазовых превращений и структуру образцов на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм). На рис. 5 показаны рентгенограммы образцов исходного состава после сушки при 120 °C, после обжига при 1150 °C и в ТП (см. рис. 5, а), а также образцов с 15 % SiC (1150 °C и в ТП, см. рис. 5, б). Фазовый состав образцов представлен корундом, муллитом, соединениями на основе титана и аморфной фазой — стеклом, а также дополнительно карбидом кремния для образцов с SiC (см. рис. 5, б). Установлено,

что для исходного состава (см. рис. 5, а) в интервале 1150–1400 °C основным процессом является образование вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 4,1 раза (от 8 до 33 %), содержание корунда уменьшается в 1,3 раза (от 72 до 55 %). В образцах, содержащих SiC (см. рис. 5, б) после обжига в интервале 1150–1400 °C последовательно за процессом окисления SiC протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO_2 в форме кристобалита с Al_2O_3 боксита. Как и в исходном составе, основным является процесс образования вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 8 раз (от 8 до 64 %), корунда уменьшается более чем в 4 раза (от 58 до 14 %), содержание SiC уменьшается в 3,8 раза (от 15 до 4 %). В реальных условиях службы желобных масс минеральный состав матричной системы претерпевает менее значительные изменения [3, 34–36].

Микроструктура образцов, содержащих SiC, показана на рис. 6, основными минералами являются: муллит и корунд, в меньшем количестве

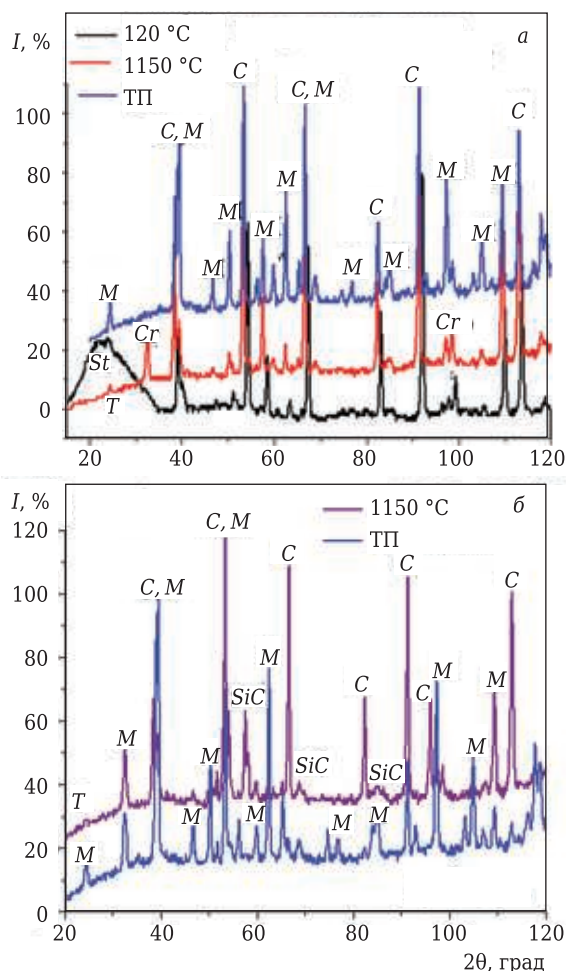


Рис. 5. Рентгенограммы образцов исходного состава (а) и с 15 % SiC (б): М — муллит; С — корунд; Т — титалит; Cr — кристобалит; St — стекло

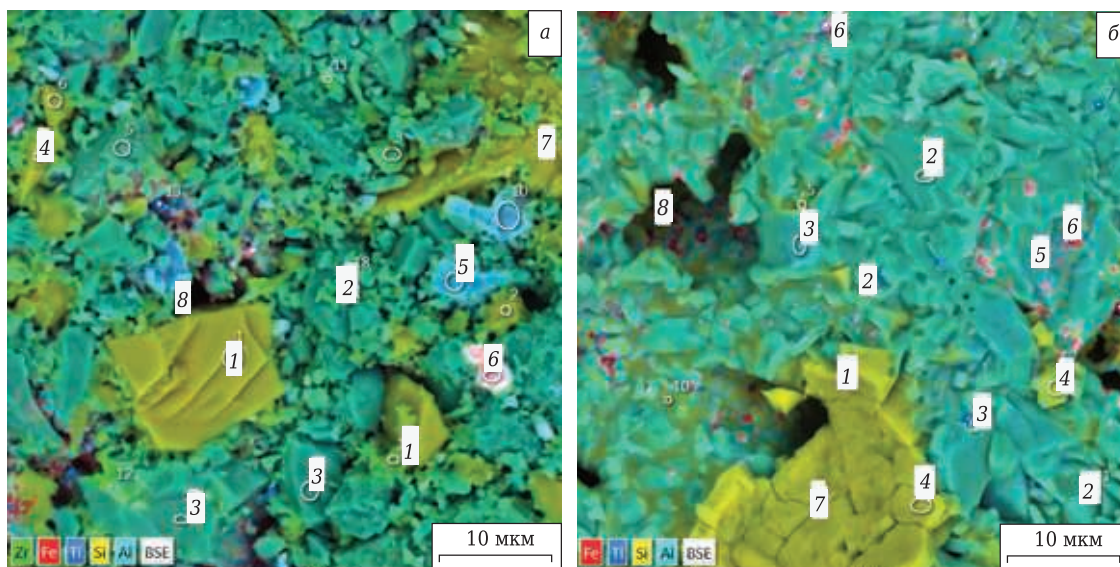


Рис. 6. Электронные снимки структуры матричной системы на основе ВКВС боксита композиционного состава с 15 % SiC: а — после обжига при 1150 °С; б — после обжига в туннельной печи (ТП). Обозначения: 1 — SiC; 2 — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 3 — корунд; 4 — стекло; 5 — соединения на основе Ti (Al_2TiO_5 , TiO_2); 6 — соединения на основе железа (магнетит Fe_2O_4 , гематит Fe_2O_3); 7 — кристобалит; 8 — поры

присутствуют SiC, стеклофаза, кристобалит, соединения на основе титана и железа. После обжига при 1150 °С фиксируются тонкопленочные агрегатные сростки вторичного муллита с зернами корунда (см. рис. 6, а). Повышение $T_{\text{обж}}$ приводит к частичному окислению SiC до SiO_2 с образованием кристобалита (см. рис. 6, б). При $T_{\text{обж}}$ 1300–1400 °С характерен интенсивный синтез муллита. За процессом активного образования вторичного муллита, приводящего к образованию «замуллитизированной» матрицы, следует стадия спекания замуллитизированного материала, что подтверждается dilatометрическими исследованиями [38]. Длительная выдержка в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) приводит к рекристаллизации муллита, размер кристаллов увеличивается примерно в 10 раз — от 0,5 до 6 мкм (по длине призматической формы, см. рис. 6, б) [32].

С целью обогащения по содержанию Al_2O_3 были получены и изучены материалы, изготовленные на основе ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала) из 66,5 % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22,0 % плавленного электрокорунда и 11,5 % ВДКС [38, 39]. В качестве корунда использована неликвидная фракция (<0,25 мм) как отсев при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г-2008, содержание в легированном TiO_2 корунде Al_2O_3 не менее 95,5 %, SiO_2 не более 0,5 %, TiO_2 2–3 %. Образцы с исходным содержанием Al_2O_3 81 % и SiO_2 14 % (остальное — примеси TiO_2 , CaO, MgO, Fe_2O_3 и др.) после обжига в интервале 1400–1640 °С характеризовались общим содер-

жением муллита 38–42 %, корунда 50–55 % (остальное — соединения титана, железа и стеклофаза). ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с плавленным электрокорундом применяются в производстве желобных набивных масс [9, 33, 34].

МОНОЛИТНАЯ ФУТЕРОВКА В СИСТЕМЕ Al_2O_3 – SiO_2 –SiC–C И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЛУЖБЕ

Наибольший объем формованных и неформованных огнеупоров на высокоглиноземистых ВКВС применяют для изготовления набивных масс, используемых в монолитной футеровке желобов доменных печей [3–9]. На рис. 7 по данным [33] показан типичный зерновой состав желобных набивных масс, уплотняемых способом вибропневмотрамбования. С учетом дисперсности и характеристики исходных компонентов смеси на кривой зернового распределения выделены три характерных интервала (I–III). Интервал I соответствует составу матричной системы бетона и при общем содержании около 35–40 % охватывает область дисперсности частиц от десятков нанометров до 100 мкм. Матричная система характеризуется сложным составом, так как содержит не только ВКВС композиционного состава (28–30 %), но и частицы полидисперсного карбида кремния размерами 3–100 мкм, добавки пластифицирующей огнеупорной глины, а также некоторую долю каменноугольного пека. Среднезернистый огнеупорный наполнитель (интервал II) состоит примерно из равных долей бокситового шамота и полифракционного карбида кремния с $d_{\text{max}} = 2$ мм, а

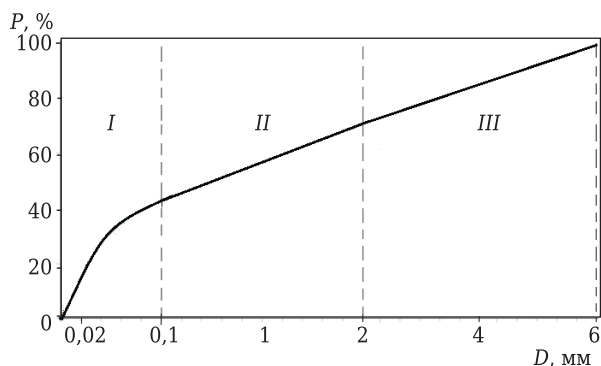


Рис. 7. Интегральная кривая распределения зернового состава огнеупорной набивной массы: I — частицы матричной системы; II — мелкий и среднезернистый заполнитель сложного состава; III — крупный бокситовый заполнитель

также легированного корунда фракции 0,1–1,0 мм. Крупнозернистый заполнитель (интервал III) представлен бокситовым шамотом марки MIDD (открытая пористость 10–15 %, содержание Al_2O_3 около 87 %, SiO_2 7 %). Кроме карбида кремния важным компонентом огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей является каменноугольный пек, вводимый в виде порошка с размерами частиц 30–200 мкм (в количестве 2–2,5 % общей массы). Этот вид термопластичного пека плотностью 1,1–1,3 г/см³ получают из высокотемпературной коксовой смолы. Эффективность его введения обусловлена тем, что углерод предотвращает проникновение шлака в футеровку.

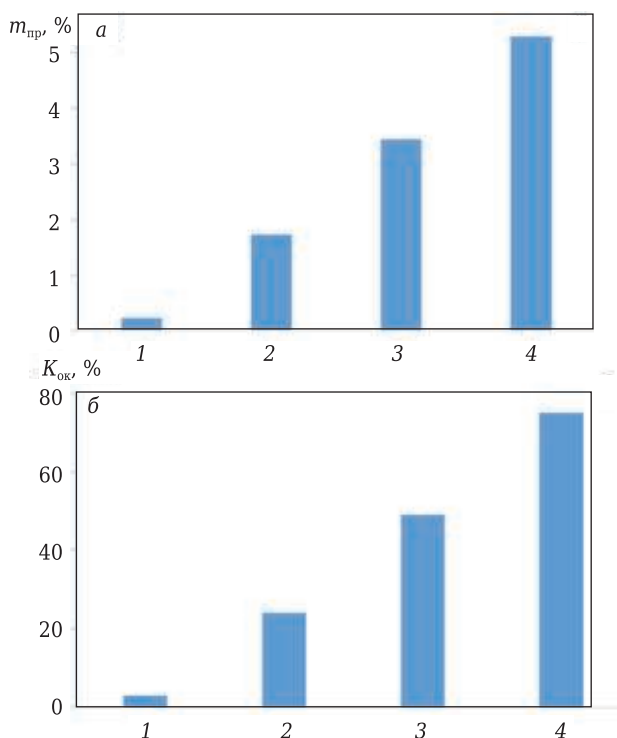


Рис. 8. Показатели $m_{пр}$ (а) и $K_{ок}$ (б) образцов после их обжига при 1200 (1) и 1400 °С (2), а также после одно- (3) и двукратного (4) обжига в туннельной печи

Образцы из масс вышеуказанного состава с содержанием SiC 14 % исследовали [33] на увеличение массы, степень окисления SiC после обжига при 1200 и 1400 °С (5 ч), а затем после одно- и двукратного обжига в туннельной печи для обжига динаса (с выдержкой в интервале 1300–1390 °С 50 и 100 ч соответственно). Показатели привеса $m_{пр}$ и степени окисления SiC $K_{ок}$ в виде гистограммы показаны на рис. 8. Видно, что после $T_{обж}$ 1200 и 1400 °С отмечаются незначительные показатели как привеса, так и степени окисления SiC (2 и 24 %). Резкий рост этих показателей отмечается после продолжительной высокотемпературной обработки. Между тем следует отметить, что в проведенном исследовании термообработку образцов осуществляли в кислородсодержащей среде, а эксплуатацию исследуемых огнеупорных бетонов проводили в иных условиях. При эксплуатации рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в большей части оказывается изолированной от воздушной среды и процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода протекают в ограниченной степени. В связи с этим реальные показатели пористости бетона в рабочей зоне составляют всего 16–18 %, а показатели прочности значительно выше, чем это отмечается после обычного обжига [28].

Особенность службы огнеупорных масс в монолитной футеровке желобов доменных печей состоит в том, что в процессе их эксплуатации формируется так называемая зональная структура материала [33–35]. С учетом одностороннего нагрева и значительной толщины монолитной футеровки по ее сечению в процессе службы создается значительный градиент температур с формированием трех условных зон: рабочей, переходной и наименее измененной. В зависимости от степени износа футеровки при общей ее толщине 500–700 мм толщина рабочей зоны составляет 60–80 мм, а температура в процессе службы в этой зоне может колебаться в пределах 1400–1480 °С. В переходной зоне толщиной 200–300 мм температура находится в интервале 900–1400 °С, а в наименее измененной зоне толщиной 100–200 мм — в интервале 200–900 °С. По мере износа футеровки соотношение толщин рассмотренных зон может существенно изменяться (рис. 9). Видно, что футеровка главного желоба доменной печи после продолжительной службы приобретает четкое зональное строение. При этом ее максимальный износ наблюдается на границе раздела шлак – чугун. При анализе службы монолитной футеровки желобов доменных печей следует учитывать циклический характер ее эксплуатации. Обычно после каждого выпуска чугуна на протяжении 30–40 мин температура футеровки значительно снижается с последующим ее ростом при очередном выпуске. Среди высоких эксплуа-

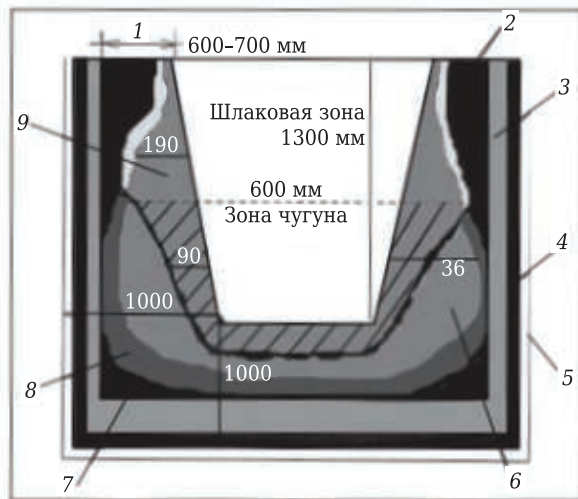


Рис. 9. Схема износа керамобетонной футеровки желоба доменной печи после выпуска 150 тыс. т чугуна: 1 — исходная футеровка; 2 — неизменный бетон; 3 — арматурный слой; 4 — асбестовая изоляция; 5 — металлический каркас; 6 — спекшаяся (рабочая) зона; 7 — неизменная зона; 8 — наименее измененная зона (переходная); 9 — зона износа материала

тационных характеристик керамобетонов рассматриваемого состава наряду с повышенной термостойкостью и химической устойчивостью следует отметить также стабильное постоянство объема в широком интервале температур [40, 41]. При температурах, близких к эксплуатационным (1200–1400 °С), происходит не только спекание, сопровождающееся значительным упрочнением, но и образование вторичного муллита, сопровождающееся оптимальным объемным ростом (до 1–2 %). Это способствует появлению в структуре материала сжимающих напряжений, исключающих возможность возникновения трещин [41].

О МОДУЛЕ УПРУГОСТИ КЕРАМОБЕТОНОВ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$

Важность знаний о модуле упругости огнеупорных материалов (в том числе БЦОБ) и его зависимости от температуры необходима для расчета напряженно-деформационного поведения футеровки в качестве основы для оптимизации ее конструкции, допустимой скорости нагрева или охлаждения, расчета устойчивости к термудару [42]. Как показано в публикациях [2–9], как формованные, так и неформованные огнеупоры на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) характеризуются повышенной термостойкостью. При этом их термостойкость обычно выше 12 водяных теплосмен от 1300 °С [2–8, 34]. Кроме структурных характеристик керамобетонов (а также показателей их теплового расширения и теплопроводности) термостойкость этих огнеупоров определяется также модулем упругости [43, 44].

Динамический модуль упругости (модуль Юнга) как высокоглиноземистого виброформованного керамобетона, так и образцов матричной системы, полученных на основе ВКВС композиционного состава, определяли ультразвуковым импульсным методом [45, с. 98]. При этом испытываемые образцы в виде стержней длиной 1800 мм и сечением 30×30 мм² исследовали в интервале 20–1400 °С. До заданной температуры образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин и охлаждали с той же скоростью. В процессе нагрева и охлаждения на образцах измеряли скорость распространения ультразвуковых колебаний с последующим расчетом $E_{\text{дин}}$. Образцы керамобетона содержали 30 % твердой фазы ВКВС, 50 % корунда и 20 % карбида кремния. Их пористость составляла 17 %, а $\sigma_{\text{сж}}$ после обжига при 1200 °С 110 МПа. Температурная зависимость $E_{\text{дин}}$ образцов керамобетона и матричной системы (ВКВС боксита + 10 % ВДКС + 1 % глины) показана на рис. 10. Видно, что в процессе нагрева (кривые 1) как у образцов матричной системы (см. рис. 10, а), так и у керамобетона (см. рис. 10, б) с ростом температуры нагрева $E_{\text{дин}}$ повышается, достигая максимального значения при 1200 °С. При этом в процессе охлаждения (кривая 2) максимальные показатели $E_{\text{дин}}$ образцов матричной системы (130 ГПа) существенно выше, чем у керамобетона (95 ГПа). Последнее закономерно, так как механическая прочность, которая в значительной степени определяет $E_{\text{дин}}$ образцов матричной системы, существенно (в 3–4 раза) выше, чем у керамобетона [2–9, 34].

Известно, что величина модуля упругости керамических материалов при прочих равных условиях определяется их пористостью [44]. Так, согласно данным [43, с. 211], при снижении пористости кварцевой керамики от 20 % до нулевого значения модуль упругости повышается в 3,5 раза. Аналогично пористость влияет и на модуль упругости как исследуемой матричной системы, так и керамобетона на ее основе. Такое предположение следует из того, что характер зависимости показателя $E_{\text{дин}}$ от температуры нагрева для образцов матричной системы (см. рис. 10, а, кривая 1) вполне согласуется с данными по изменению линейных размеров (усадка или рост), а также предела прочности при изгибе материалов аналогичного состава [46, 47].

Как показано в статье [47], при исследовании образцов на основе ВКВС аналогичного состава в процессе их нагрева в высокотемпературном дилатометре со скоростью 5 °С/мин в интервале до 900 °С наблюдается только тепловое расширение. Существенная усадка образцов, сопровождаемая резким увеличением их прочности [46], соответствует интервалу 900–1200 °С. Как следует из рис. 10, а, кривая 1, именно в аналогичном интервале температур отмечается четырехкратный рост показателя

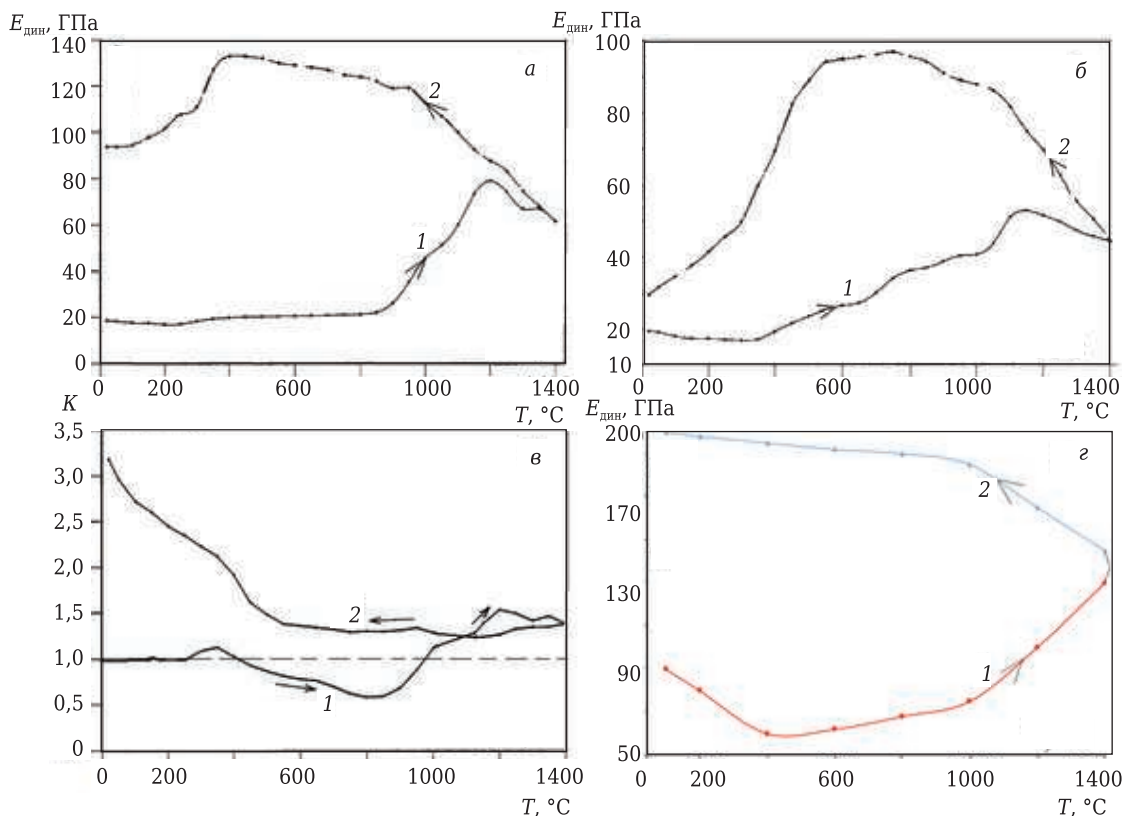


Рис. 10. Температурная зависимость $E_{дин}$: а — матрица (структурированная ВКВС); б — керамобетон (желобная масса); в — зависимость коэффициента K отношения $E_{дин}$ матрицы и керамобетона от температуры; з — зависимость $E_{дин}$ корундового СНЦОБ от температуры нагрева (1) и охлаждения (2)

$E_{дин}$. Как следует из данных [47, 48], повышение температуры неізотермического нагрева в dilatометре от 1200 до 1400 °C сопровождается существенным ростом образцов. Это обусловлено эффектом муллитизации материала в этом интервале температур [48], что сопровождается как некоторым ростом пористости образцов, так и заметным снижением их прочности [46]. Как видно из рис. 10, а, кривая 1, в этом интервале (1200–1400 °C) отмечается некоторое снижение $E_{дин}$ (от 80 до 60 ГПа).

У образцов керамобетона в процессе нагрева (см. рис. 10, б, кривая 1) значительный рост $E_{дин}$ отмечается уже в интервале 300–900 °C и более существенный при нагреве до 1200 °C. Однако, как и у образцов матричной системы, проявляется тот же эффект снижения $E_{дин}$ в интервале 1200–1400 °C. При этом следует отметить, что исходные значения $E_{дин}$ образцов матричной системы и керамобетона различаются незначительно (около 20 ГПа), а максимальные значения — весьма существенно (примерно в 1,5 раза). Термообработанные и упрочненные в процессе испытаний материалы при охлаждении во всем интервале температур характеризуются значительно большими значениями $E_{дин}$ (см. рис. 10, а, б, кривые 2). При этом максимальные значения $E_{дин}$ (130 ГПа для матрицы и 96 ГПа для керамобетона) отмечаются при существен-

но различающихся температурах (400 и 600 °C соответственно).

Для количественной характеристики степени различий показателей $E_{дин}$ образцов матричной системы и керамобетона в процессе как их нагрева, так и охлаждения на рис. 10, в показаны данные по коэффициенту, характеризующему эту разницу в изученном интервале температур. Видно, что в процессе нагрева максимальные различия этих показателей не превышают 50 %. Резкое увеличение $E_{дин}$ отмечается в процессе охлаждения ниже 400 °C; при этом максимальное увеличение $E_{дин}$ (примерно в 3 раза) наблюдается при полном охлаждении образцов. Как следует из рис. 10, а, б, $E_{дин}$ образцов матричной системы и керамобетона в охлажденном состоянии составляют 95 и 30 ГПа соответственно. Следует при этом отметить, что показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ термообработанных образцов также характеризуются сопоставимой разницей (обычно прочность матричной системы в 3–4 раза выше, чем вяжущей системы керамобетонов).

Исходя из известных данных механической прочности, коэффициента теплового расширения (КТР) и показанных на рис. 10 данных по модулю упругости термообработанных керамобетонов, ориентировочно рассчитан индекс их термостойкости [42]. Из приведенного предварительного анализа следует, что максимальные

термические напряжения в монолитной футеровке будут создаваться при ее охлаждении в интервале 600–400 °С. При нагреве материалов примерно до 500 °С поведение матрицы и керамобетона мало отличается друг от друга. При этом сам модуль упругости монотонно возрастает для огнеупора и остается неизменным для матрицы. При повышении температуры от 500 до 1000 °С модуль упругости резко возрастает для керамобетона и не меняется для матрицы. Такое поведение матрицы обусловлено ее структурными изменениями как более сложной системы [32, 35, 41]. Крупные спеченные бокситовые частицы компенсируют низкую упругость непрерывной фазы. После 1000 °С картина резко меняется, так как начинаются спекание матричной системы и ее сильное упрочнение [46].

В публикации [49] приведена зависимость модуля упругости корундового сверхнизкоцементного огнеупорного бетона (СНЦОБ) от температуры как первичного нагрева, так и от последующего охлаждения (см. рис. 10, з). Из сопоставления рассмотренной на рис. 10, б, з зависимости $E_{\text{дин}}$ керамобетонов и аналогичной зависимости для низко- и сверхнизкоцементных бетонов [49] следует, что для последних важное отличие состоит в том, что в области нагрева СНЦОБ до 1000 °С отмечается уменьшение $E_{\text{дин}}$ с последующим ростом. Как следует из рис. 10, з, в процессе роста температуры от 100 до 400 °С $E_{\text{дин}}$ уменьшается в 1,5 раза. По всей видимости, это вызвано тем, что в этом интервале температур происходит дегидратация ВГЦ, содержание которого в бетоне составляет 0,5 % (а в матричной системе 1,5 %). При дальнейшем повышении температуры (400–1000 °С) отмечается постепенный и относительно незначительный рост $E_{\text{дин}}$. Характерно, что только при 1100 °С достигаются значения $E_{\text{дин}}$, равные исходным (80 ГПа), что существенно отличается от характера аналогичной зависимости $E_{\text{дин}}$ для керамобетонов. Резкий рост показателя $E_{\text{дин}}$ отмечается в интервале 1000–1400 °С (от 75 до 145 ГПа). В этом интервале температур происходит спекание материала, сопровождающееся ростом его $\sigma_{\text{изг}}$ примерно в 4 раза [46]. Как следует из обратного хода кривой, соответствующего

снижению температуры уже термообработанного бетона, по мере снижения температуры $E_{\text{дин}}$ существенно увеличивается. Характерно, что в интервале от 1400 до 1000 °С $E_{\text{дин}}$ увеличивается существенно больше, чем при снижении температуры от 1000 до 100 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен приоритетно-хронологический аспект исследований и технологических разработок в области SiC-содержащих ВКВС и керамобетонов в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$. Рассмотрены результаты исследований, касающихся влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) термообработки на свойства материалов на основе ВКВС. Заметное увеличение массы образцов, обусловленное окислением SiC, отмечено при 1200 °С и значительное при 1300–1400 °С. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1300–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) на динамику фазовых превращений и структуру образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC. В отличие от обжига в кислородсодержащей среде при эксплуатации монолитных желобных масс в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в значительной степени оказывается изолированной от воздушной среды. Благодаря этому процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода резко ограничиваются. С учетом одностороннего нагрева и значительной толщины монолитной футеровки она после продолжительной службы приобретает зональное строение. Поэтому максимальный износ футеровки наблюдается на границе раздела шлак – чугун. Приведены данные по влиянию нагрева и охлаждения на модуль упругости керамобетонов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. В отличие от низко- и сверхнизкоцементных бетонов для них характерно отсутствие эффекта снижения модуля упругости $E_{\text{дин}}$ при нагреве до 1000 °С.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. Пивинский, Ю. Е. Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
3. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
4. Grischpun, E. M. Production and service of high-alumina 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, № 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.

5. Rozhkov, E. V. Production and service of high-alumina ceramic 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* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2001. — № 5. — С. 37–44.

6. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and ceramic castables. Stages in research and development / *Yu. E. Pivinskii* // *Refr. Ind. Ceram.* — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 152–160.

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

7. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and 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, производство 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.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

9. **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. Gorokhovskii* // *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.

10. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions. Raw materials properties and classification / *Yu. E. Pivinskii* // *Refract.* — 1987. — Vol. 28, № 3/4. — P. 179–190.

Пивинский, Ю. Е. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Исходные материалы, свойства и классификация / *Ю. Е. Пивинский* // *Огнеупоры.* — 1987. — № 4. — С. 8–20.

11. **Дякин, П. В.** Реологические и физико-химические свойства ВКВС и керамобетонов в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский* // *Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении : тез. докл. Всесоюз. конф., Белгород, 1989.* — Ч. 2. — С. 34, 35.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Внедрение технологии получения высококонцентрированных суспензий и керамобетонов для футеровки металлургических агрегатов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, М. А. Трубицын* [и др.] // *Керамические вяжущие, керамобетоны и перспективы их применения в металлургии : тез. докл. Всесоюз. научно-технического семинара, Белгород, 1990.* — С. 16, 17.

13. **А. с. 1638970 СССР.** Керамобетонная масса для вибролитья / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан* [и др.] ; заявл. 03.05.89 ; опубл. 01.12.90.

14. **А. с. 1658590 СССР.** Сырьевая смесь для получения высококонцентрированной суспензии / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Н. А. Давыдов* [и др.] ; заявл. 26.07.89 ; опубл. 22.02.91.

15. **А. с. 1715771 СССР.** Способ получения безобжиговой керамики / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан* [и др.] ; заявл. 25.12.89 ; опубл. 01.11.91.

16. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 401–404.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формовочных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов* // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2000. — № 11. — С. 32–36.

17. **Skuratov, M. A.** Cast (self-flow) ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullit-silicon carbide ceramic castables / *M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.

Скуратов, М. А. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокарбидкремниевых керамобетонов / *М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский* // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2001. — № 1. — С. 25–31.

18. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of high-alumina suspensions / *Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin* // *Refract.* — 1981. — Vol. 22, № 3/4. — P. 292–297.

Пивинский, Ю. Е. Реологические и вяжущие свойства высокоглиноземистых суспензий / *Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин* // *Огнеупоры.* — 1981. — № 5. — С. 48–52.

19. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева.* — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.

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

21. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic composition binder suspensions in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system and ceramic concretes based upon them / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 6. — P. 639–643.

Пивинский, Ю. Е. Керамические вяжущие суспензии композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ и керамобетоны на их основе / *Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов* // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 11. — С. 16–20.

22. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические особенности технологии муллитокорундовых материалов / *В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, А. Ф. Ильющенко* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2008. — № 7. — С. 3–10.

23. **Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / *V. A. Doroganov,*

Yu. N. Trepalina // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.

Дороганов, В. А. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.

24. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевых состава / В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.

25. **Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.

Дороганов, В. А. Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.

26. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binder properties in the system $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530.

Зайцев, С. В. Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 32–36.

27. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binders of mullite-silicon carbide composition and composites based on them / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 109–112.

Зайцев, С. В. Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокарбидкремниевых состава и композитов на их основе / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 46–49.

28. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 124–133.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 17–27.

29. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 247–251.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 22–27.

30. **Dyakin, P. V.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 3 / P. V. Dyakin, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 445–453.

Дякин, П. В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 3 / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 14–22.

31. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 4 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 60, № 2. — P. 142–148.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 4 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 21–27.

32. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. — 2020. — № 2. — С. 115–124.

33. **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. Ostyakov // 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. Острыков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–31.

34. **Рожков, Е. В.** Структура, свойства и высокотемпературная эксплуатация высокоглиноземистых керамобетонов для тепловых агрегатов черной металлургии / Е. В. Рожков // Автореферат дис. канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2002. — 21 с.

35. **Кащеев, И. Д.** Формирование структуры неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 19–24.

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

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

37. **Пивинский, Ю. Е.** Синергетический эффект совместных добавок глины и комплексного органоминерального разжижителя (КОМР) в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 24–28.

38. **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, № 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.

39. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS (bauxite electrocorundum, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

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

41. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 113–125.

42. **Schulle, W.** Evaluation of the modulus of elasticity of refractories / W. Schulle, F. Tomsu, J. Ulbricht // Ber. Deutsch. Keram. Ges. — 2000. — Bd 77, № 4. — S. 36–38.

43. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.

44. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику; пер. с англ. / У. Д. Кингери. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1964. — 533 с.

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

46. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina 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. 24–29.

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

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

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.

49. **Luz, A. P.** Novel alumina and silica-based binders for advanced refractory castables / A. H. Luz, S. J. S. Lopes, V. C. Pandolfelli // 59th International Colloquium, Refractories for Metallurgy, Eurogress, Aachen, Germany, 2016. — P. 1–5. ■

Получено 07.04.21

© Ю. Е. Пивинский,

П. В. Дякин, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия

www.ceramitec.com