

DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-115-125

<sup>1</sup>Дьякин П.В., <sup>1</sup>Пивинский Ю.Е., <sup>2</sup>Прохоренков Д.С., <sup>2,\*</sup>Дороганов В.А.<sup>1</sup>ООО НВФ “Керамбет-Огнеупор”<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

\*E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС БОКСИТА КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$

**Аннотация.** Изучено влияние температуры и продолжительности термообработки образцов на основе высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии (ВКВС) композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % карбида кремния на их фазовый состав, структуру и некоторые свойства. Показано, что наличие ВДКС и свободного  $SiO_2$  в составе образцов на основе ВКВС композиционного состава предопределяет его кристаллизацию с переходом в кристобалит ( $T \geq 1100$  °С) и далее его взаимодействие с высокодисперсными частицами  $Al_2O_3$  с образованием вторичного муллита. Охарактеризовано влияние продолжительности термообработки на фазовый состав, а также показатели прочности, кажущейся плотности, роста, степени окисления SiC и предела прочности при изгибе образцов, содержащих 15 % SiC. Установлено, что минимальное значение пористости (2,7 %) отмечается при продолжительности термообработки 8 часов. Такое падение пористости и незначительное снижение плотности обусловлено не только определенной степенью муллитизации или окисления SiC, но и образованием значительного объема закрытой пористости. С увеличением продолжительности процесса обжига до 60 и 120 часов показатели пористости существенно увеличиваются, а плотность – резко снижается.

**Ключевые слова:** боксит китайский, SiC, кварцевое стекло, муллит, кристобалит корунд, титалит, муллитизация, фазовый состав, ВКВС, ВДКС (высокодисперсное кварцевое стекло).

**Введение.** Актуальность исследований в области создания и применения высокоглиноземистых огнеупоров на основе бокситового шамота обусловлена их широким применением в черной металлургии, цементной промышленности [1–7]. С целью повышения термомеханических свойств, коррозионной стойкости в состав данных огнеупоров вводится карборунд - SiC [1, 5–10]. Особенностью огнеупорных материалов, содержащих SiC, является его окисление с переходом в  $SiO_2$ , что как правило приводит к снижению эксплуатационных свойств. В связи с этим значительное количество научных исследований посвящено изучению процессов окисления SiC в материале, влияния SiC на физико-механические свойства, структурные и фазовые изменения огнеупоров карборундового и высокоглиноземистого составов [1, 5–22].

Целью настоящих исследований является изучение фазового состава, структуры и некоторых свойств образцов в системах  $Al_2O_3-SiO_2$  и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  (15 %) на основе ВКВС композиционного состава как матричной системы керамобетонов после их термообработки в интервале температур (1000 – 1400 °С и в туннельной печи).

**Материалы и методы.** Основные исследования были проведены на образцах, полученных на основе ВКВС бокситового шамота марки Rota-ND с содержанием 11 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) (состав 1) и с дополнительным содержанием 15 % полидисперсного

SiC с  $d_m = 27,4$  мкм (состав 2) [18–20]. ВКВС сложного состава были получены посредством введения предварительно суспендированного порошка карбида кремния в базовую ВКВС боксита. Методом шликерного литья получены отливки – образцы размером 10×10×80 мм с исходной пористостью 16–18 %. Материал исходных образцов характеризовался следующим химическим составом, %:  $Al_2O_3 - 80,82$ ;  $SiO_2 - 13,58$ ;  $TiO_2 - 2,9$ ;  $Fe_2O_3 - 1,04$ ;  $MgO - 0,79$ ;  $CaO - 0,24$ ;  $Na_2O + K_2O - 0,2$ ; ППП – 0,43. Для состава, содержащего 15 % SiC, вышеприведенные данные по содержанию оксидов пропорционально уменьшаются. Фазовый состав исходного образца, %: корунд – 72; муллит – 8; стеклофаза – 15; титалит – 2; рутил – 1; кристобалит – 1; соединения на основе железа – 1, состав с 15 % SiC, %: корунд – 58; муллит – 8; SiC – 15; соединения на основе титана ( $Al_2TiO_5$ ,  $TiO_2$ ) – 3,5; кристобалит – 1; стеклофаза – 13; соединения на основе Fe (магнетит  $Fe_2O_4$ , гематит  $Fe_2O_3$ ) – 1,5.

Образцы подвергались обжигу в лабораторной печи в интервале температур 1000–1400 °С с итоговой выдержкой – 5 часов и в промышленной туннельной печи в ОАО “Динур” по режиму обжига динасовых изделий. Как это следует из рис. 1, в соответствии с этим режимом продолжительность пребывания образцов в области температур интенсивного окисления карбида кремния (1300–1400 °С) составляла 60 часов, часть образ-

цов подвергали повторному обжигу, при этом общее время в области 1300 – 1400 °С – 120 часов [21].

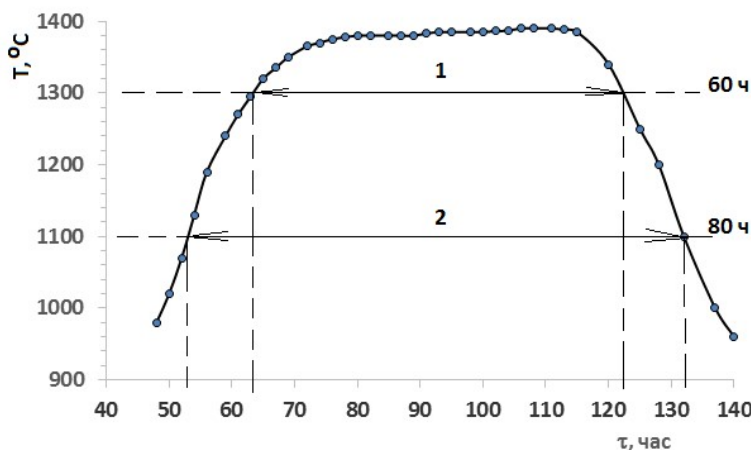


Рис. 1. Режим обжига образцов в туннельной печи:

1 – интервал температур 1300 – 1400 °С – 60 часов; 2 – интервал температур 1100 – 1400 °С – 80 часов

Рентгенодифракционный анализ проведен на дифрактометре «Дифрей-401». Исследования структуры образцов, обожженных при различных температурах, проведены в центре высоких технологий БГТУ им В.Г. Шухова при помощи

сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения “Tescan Mira 3” (Чехия). С помощью указанного микроскопа изучались сколы образцов, обожженных при температуре 1150 °С и туннельной печи, после их испытания на прочность при изгибе [24].

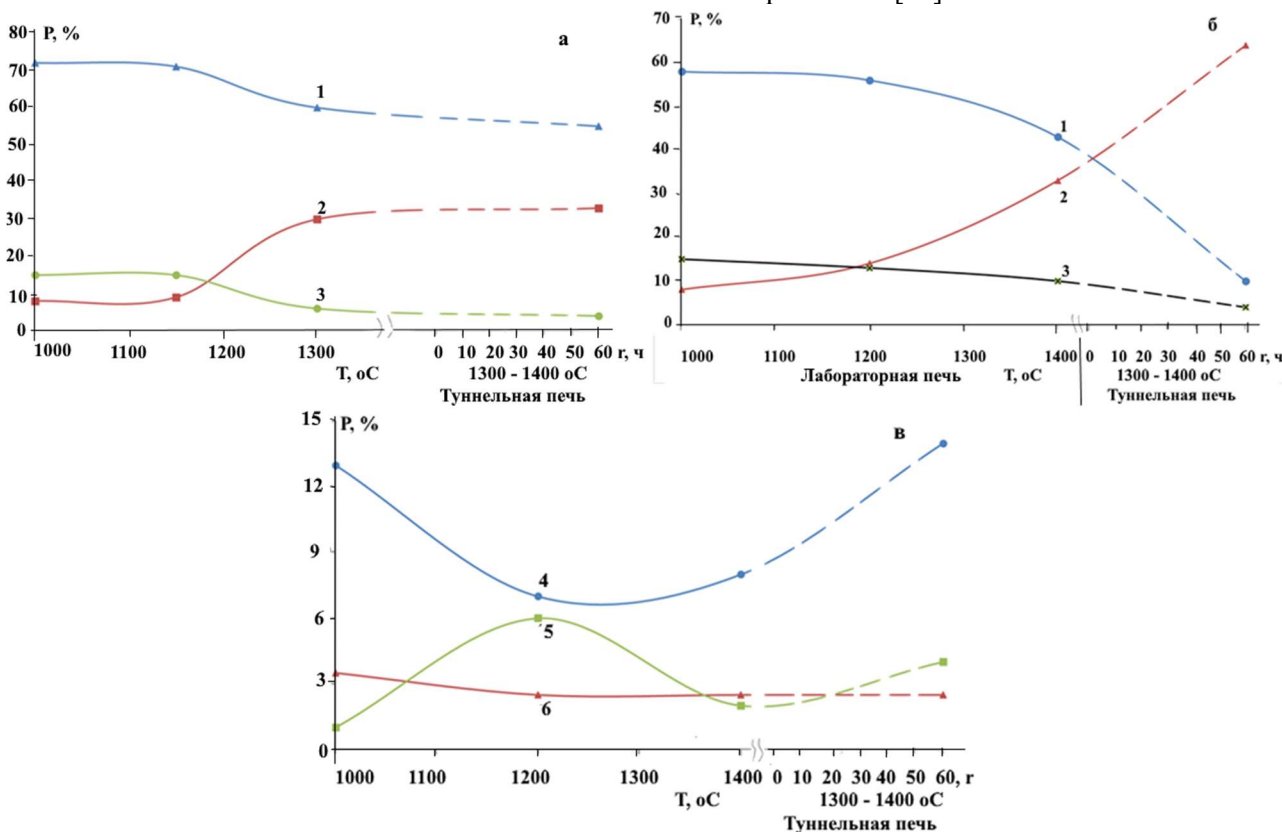


Рис. 2. Влияние температуры обжига в области 1000 – 1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 часов при 1300 – 1400 °С) на динамику фазовых превращений образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  (а), обозначения: 1 – корунд, 2 – муллит, 3 – стеклофаза и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  (15 %) (б, в), обозначения: 1 – корунд; 2- муллит; 3 – SiC; 4 – стекло (аморфная фаза); 5 - кристобалит; 6 – соединения на основе титана ( $Al_2TiO_5$ ,  $TiO_2$ )

**Фазовый состав и структура материалов.**

На рис. 2 представлено влияние температуры

обжига в области 1000–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 часов при 1300–

1400 °С) на динамику фазовых превращений образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2$ . (рис 2, а) и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  (15 %) (рис 2, б, в) [20, 21].

На основе анализа данных, представленных на рис 2 (а, б, в) по влиянию температуры обжига на фазовые превращения в исследуемых образцах, установлена следующая зависимость: содержание корунда с повышением  $T_{обж}$  понижается (кривая 1) в 1,3 раза с 72 при 1000 °С до 55 % после  $T_{обж}$  в туннельной печи для исходного состава и в 4,1 раза – с 58 при 1000 °С до 14 % после  $T_{обж}$  в туннельной печи для состава с 15 % SiC. При этом количество муллита (кривая 2) при тех же условиях значительно возрастает более чем в 4 раза (до 33 %) для исходного состава и в 8 раз (до 64 %) для состава с 15 % SiC. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что главным и определяющим процессом в изменении минерального состава материала является синтез вторичного муллита [21, 24, 26–28]. Необходимо отметить, что повышение  $T_{обж}$  (область 1000 – 1180 °С) сопровождается спеканием материала, что подтверждается усадкой на дилатометрической кривой, понижением открытой пористости и повышением прочности [20, 24]. Значительное влияние на спекание и микроструктуру материала оказывают содержащиеся в боксите соединения титана в виде титалита  $Al_2TiO_5$ , рутила  $TiO_2$  и гематита  $Fe_2O_3$  (в боксите). В образцах уже после  $T_{обж} = 1000$  и 1150 °С отмечаются процессы окисления низших оксидов титана, образующиеся оксиды находятся в активной форме (эффект Хедвала) и в значительной степени входят в состав жидкой фазы, интенсифицирующей спекание и формирование структуры материала [24, 25, 28]. Наличие

в составе ВДКС и свободного  $SiO_2$  в составе боксита предопределяет его кристаллизацию с переходом в кристобалит (> 1100 °С, рис 2 в, кривая 5) и далее его дальнейшее взаимодействие с высокодисперсными частицами  $Al_2O_3$  с образованием вторичного муллита [24, 26–28]. Необходимо отметить, что количество кристобалита после обжига в туннельной печи для исходного образца и с 15 % SiC составляет - 4 % (рис 2 в, кривая 5).

Количество стеклофазы для исходных образцов с повышением  $T_{обж}$  понижается до 4 % (рис. 2 а, кривая 3), большая ее часть переходит в кристобалит [24]. В образцах с 15 % SiC в связи с активным окислением SiC после обжига в туннельной печи количество стеклофазы увеличивается до 14 % (рис 2 в, кривая 4). Из данных, представленных на рис 2 (кривая 6) по изменению титансодержащих соединений установлено понижение их значений с 3,5 % после обжига при 1000 °С до 2,5% при  $T_{обж} = 1200, 1400$  °С и туннельной печи. Этот факт объясняется тем, что при высоких температурах в связи с окислением  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  твердый раствор  $(Al,Ti)_2O_3$  распадается на  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  [24, 25, 28]. Содержание оксидов железа в виде магнетита –  $Fe_2O_4$  и гематита  $Fe_2O_3$  в материале образцов при всех температурах обжига находятся в пределах – 1–1,5 %. Из выше изложенного следует, что исходный состав после обжига в туннельной печи в сопоставлении с  $T_{обж} 1000$  °С остается корундомуллитовым, состав с 15 % SiC из корундомуллитового при тех же условиях перерождается в преимущественно муллитовый (муллит – 64, корунд – 10 %).

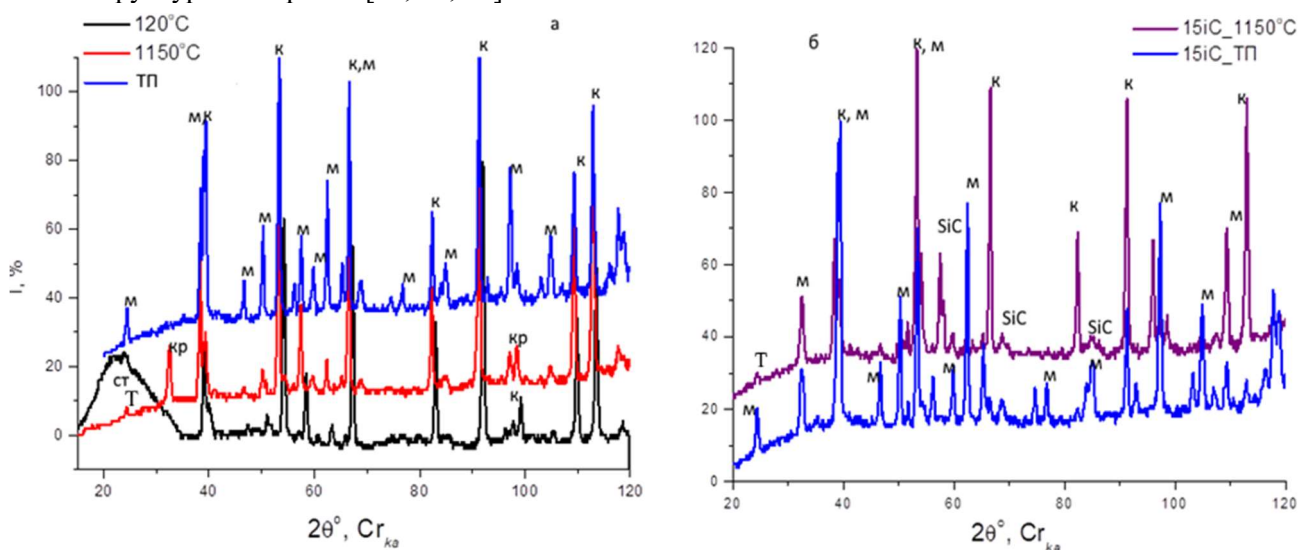
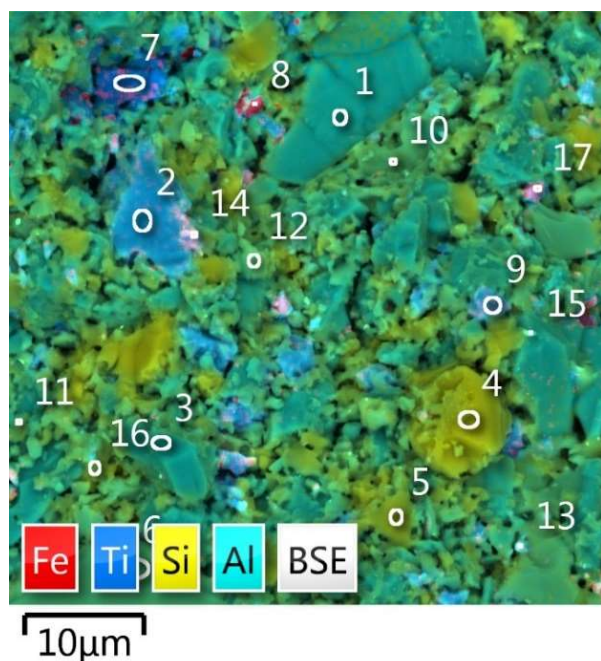


Рис 3 Рентгенограммы образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2$ , (а, исходный состав) и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  (15 %) (б) после обжига при 1150 °С и туннельной печи (ТП), обозначения: к - корунд ( $Al_2O_3$ ); м – муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); т – титалит ( $Al_2TiO_5$ ); кр – кристобалит ( $SiO_2$ ); ст – стекло (Исследования проведены совместно с к. г-м. н. Л.А. Пьянковой)

На рис. 3 приведены рентгенограммы\* образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , (рис. 3, а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$  (15 %) (рис. 3, б) после обжига при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  и туннельной печи (ТП). Из рис. 3 следует, что фазовый образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$  (15 %) (б) представлен в основном корундом и муллитом, SiC., при этом определяется также титалит и аморфная фаза. Сопоставление рентгенограмм исходного образца после сушки при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и обжига при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  (а) показало, что находящееся в составе образца высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) и свободный кремнезем частично претерпевают преобразование с переходом в кристобалит, часть  $\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием вторичного муллита [24, 26–28]. Обжиг



в туннельной печи приводит к кардинальному изменению соотношения компонентов фаз – содержание муллита значительно увеличивается, при этом количество корунда уменьшается [24, 26, 27], количество SiC в следствие его окисления значительно уменьшается (рис. 3 б) [5, 20, 21, 25].

При помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения “Tescan Mira 3” (Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром “Oxford Instruments X-Max 50” (Англия), изучались сколы образцов, обожженных при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  и в туннельной печи исходного состава и с добавкой 15 % SiC после их испытания на прочность при изгибе. На рис. 4 -7 приведены электронные фотографии структуры образцов с наложением карт распределения элементного состава и спектры ЭДС всей видимой области [20, 24]. На образцы нанесён токопроводящий слой (хром толщиной 5 нм).

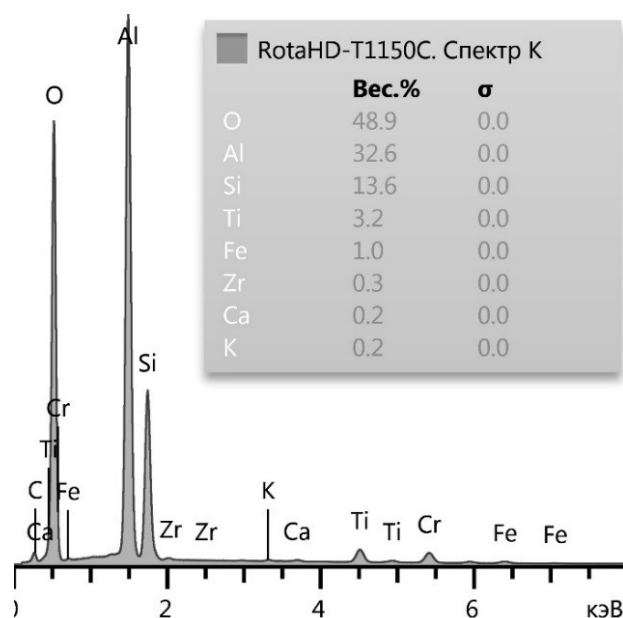


Рис. 4. Электронные снимки структуры образцов исходный состав ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ) после обжига при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ : корунд (участок № 1, 3); соединения на основе титана (участок № 2, 7, 9, 13, 14); стекло (участок № 4, 5, 11, 15), кристобалит (участок № 16); муллит (участок № 3, 10); магнетит (участок № 8, 17)

Анализ минерального состава, представленного на электронных снимках (рис. 4–7) показал, что преимущественными фазами являются корунд и муллит. Стеклофаза распределена равномерно во всем объеме образцов (рис. 4, 5). В отдельных участках определяются: SiC, кристобалит, соединения на основе титана и железа. После обжига при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4, б) фиксируются тонкопленочные агрегатные сrostки вторичного муллита с зернами корунда, что сопровождается образованием пористо – ячеистой микроструктуры (на снимках темное – поры, светлое – минералы) [24]. На (рис. б) определяется SiC (участок 1), с повышением

$T_{\text{обж}}$  SiC окисляется до  $\text{SiO}_2$  с образованием кристобалита (рис. 7, участок 3). Необходимо отметить, что при  $T_{\text{обж}}$  ( $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) характерен интенсивный синтез муллита и его срастание с зернами корунда в единый кристаллический сrostок (рис. 5, 7). За процессом активного образования вторичного муллита, приводящего к образованию “замуллитизированной” матрицы, следует стадия спекания замуллитизированного материала, что подтверждается дилатометрическими исследованиями [24]. Длительная выдержка (при температуре  $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  60 часов) приводит к рекристаллизации

муллита, размер кристаллов увеличивается, примерно в 10 раз – с 0,5 мкм до 6 мкм (по длине призматической формы, рис. 5, 7) [24, 28]. При определении минерально-химической природы

состава образцов применяли элементный спектральный анализ, который также приведен на рис. 4–7.

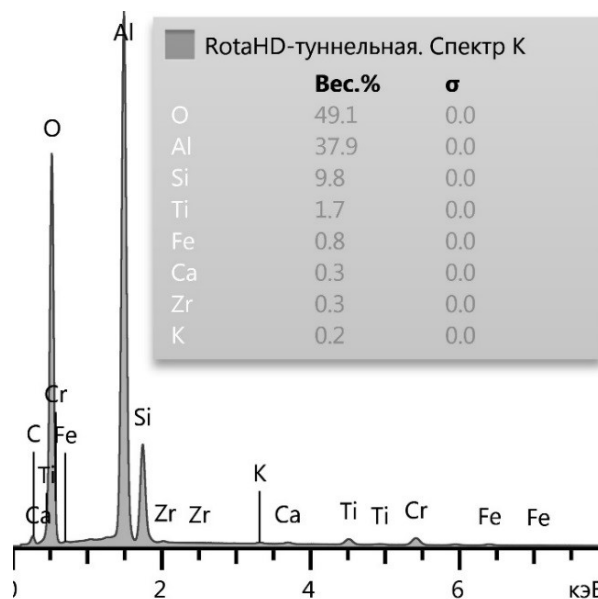
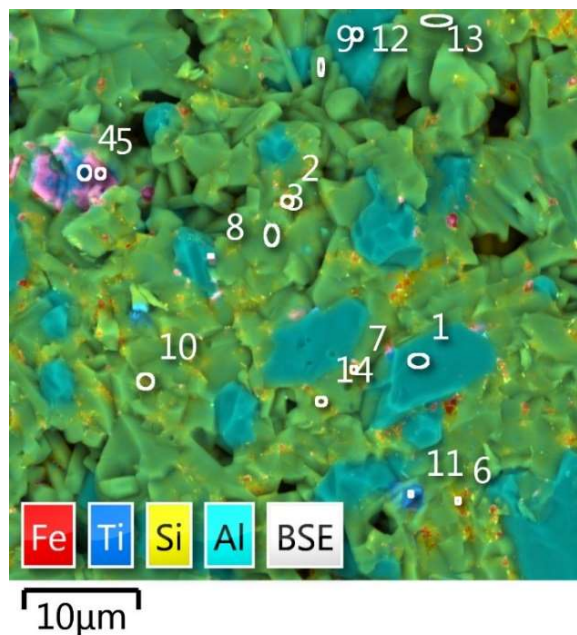


Рис. 5. Электронные снимки структуры образцов исходный состав ( $Al_2O_3-SiO_2$ ) после обжига в туннельной печи: корунд (участок № 1, 12); соединения на основе титана (участок № 4, 8, 11); стекло (участок № 2, 6, 7, 10, 14); муллит (участок № 3, 9, 13); гематит (участок № 5)

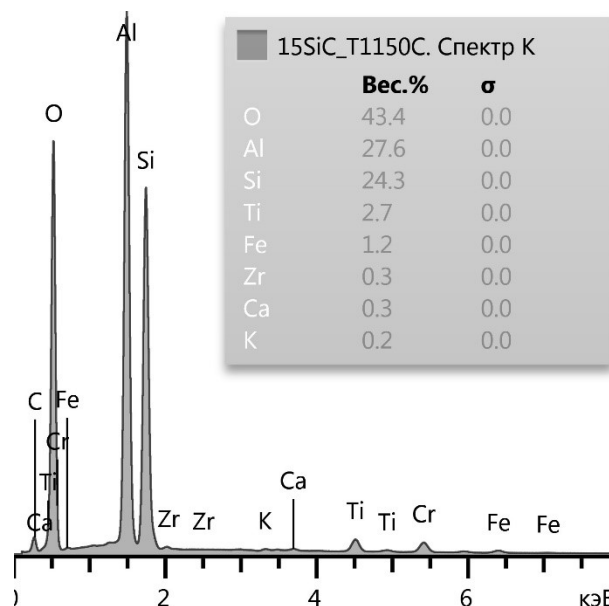
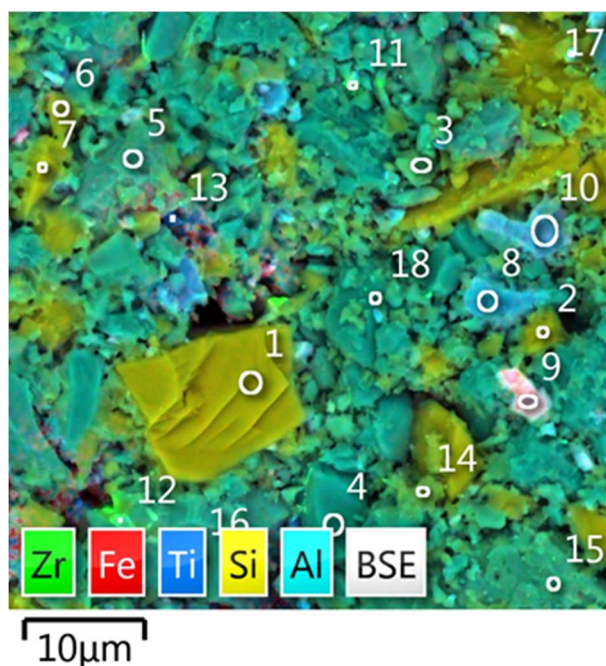


Рис. 6. Электронные снимки структуры образцов в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  после обжига при 1150 °C: SiC (участок № 1); корунд (участок № 4, 16); муллит (участок № 3, 5, 15, 18); кристобалит (участок № 14); соединения на основе титана (участок № 8, 10, 11, 13); стекло (участок № 2, 6, 7, 12, 17); гематит (участок № 9)

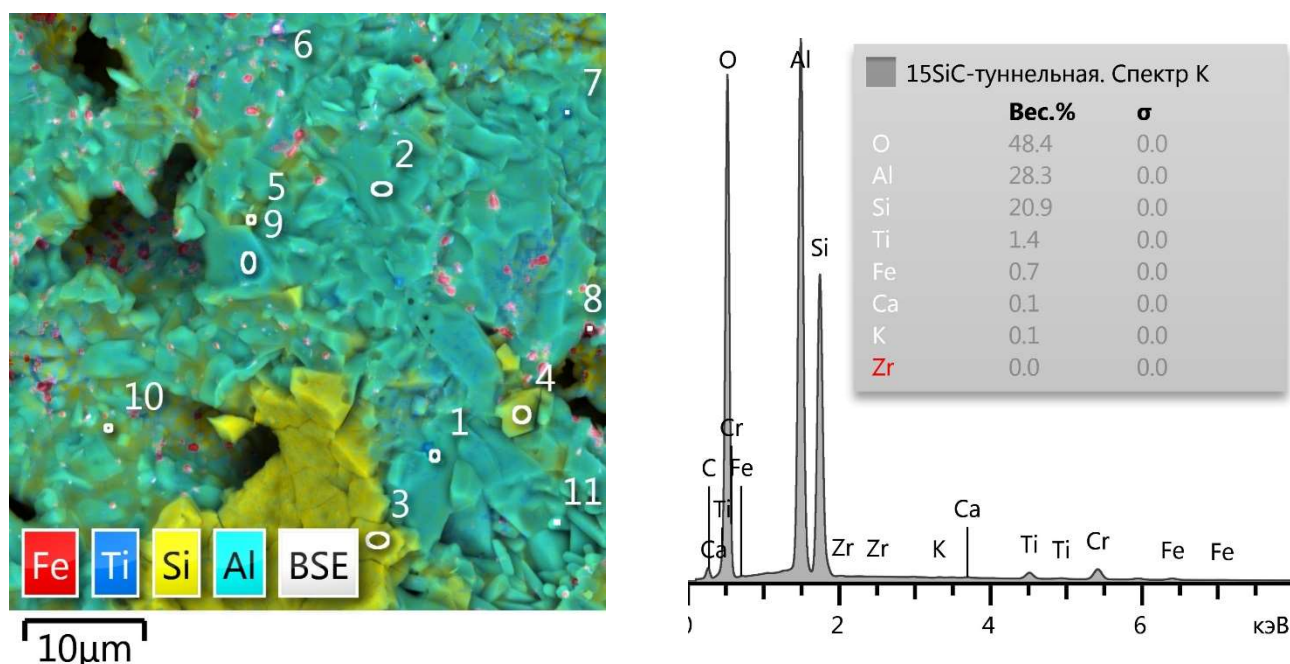


Рис. 7. Электронные снимки структуры образцов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$  после обжига в туннельной печи: корунд (участок № 1); муллит (участок № 2, 9, 8, 11); соединения на основе титана (участок № 7); кристобалит (участок № 3, 4); стекло (участок № 5, 10); гематит (участок № 6)

**Влияние продолжительности высокотемпературной термообработки образцов на их основные характеристики.** Обобщающие данные по влиянию продолжительности термообработки в интервале 1300–1400 °C на основные характеристики образцов материала с содержанием 15 % SiC приведены на рис. 8. Выбор именно этого интервала температур, характеризуемого максимальной скоростью как муллитизации, так и окисления SiC, сделан исходя из данных предшествующих исследований [19–21]. На рис. 8 приведены гистограммы, характеризующие изменения открытой пористости ( $P_{отк}$ ), кажущейся плотности ( $p_k$ ), роста размеров ( $P_{ост}$ ) и увеличения масс ( $m_{пр}$ ) образцов вследствие окисления, а также окисления SiC ( $K_{ок}$ ) и предела прочности на изгиб ( $b_{изг}$ ) при изменении продолжительности времени ( $\tau$ ) пребывания образцов в отмеченном интервале температур от 1,0 до 120 часов. При этом данные по росту,  $m_{пр}$  и  $K_{ок}$  при минимальном значении  $\tau$  (1 час) получены на образце после его повторного нагрева в dilatометре в интервале 1300–1400 °C (скорость нагрева 300 °C в час) и охлаждения. Как было показано в работе [21] в режиме обжига печи для обжига динаса продолжительность пребывания образцов в интервале 1300–1400 °C составляет около 60 часов и 120 часов в случае двукратного обжига. При обжиге в лабораторной печи с продолжительностью изотермической выдержки 5 часов при 1400 °C общая продолжительность  $\tau$  в области 1300–1400 °C составила 8 часов.

Из рис. 8, а, б следует, что исходные образцы (после сушки) характеризовались пористостью

$P_{отк} = 17\%$  и кажущейся плотностью  $p_k = 2,85 \text{ г/см}^3$ . Минимальное значение  $P_{отк}$  (2,7 %) отмечается при значении  $\tau$  термообработки 8 часов. Несмотря на резкое падение пористости показатель  $p_k$  понизился до  $2,81 \text{ г/см}^3$ , что обусловлено не только определенной степенью муллитизации или окисления SiC, но и образованием значительного объема закрытой пористости [20]. С увеличением продолжительности процесса  $\tau$  до 60 и 120 часов показатели  $P_{отк}$  существенно увеличиваются, а  $p_k$  – резко падают. При этом резкое изменение этих показателей отмечается при увеличении  $\tau$  от 8 до 60 часов (рис. 8, а, б). При увеличении времени  $\tau$  пребывания образцов в температурном интервале 1300 – 1400 °C с 60 до 120 часов изменение этих параметров относительно незначительны.

Между рассмотренными показателями  $P_{отк}$  и  $p_k$  и аналогичными значениями роста образцов ( $v$ ) и увеличения их массы ( $\gamma$ ) отмечается закономерная взаимосвязь. Так, при увеличении  $\tau$  с 8 до 60 часов показатели  $P_{отк}$  и роста (позиции 2 и 3) увеличиваются в 8,6 и 8,1 раза. Показатели же относительного изменения  $P_{отк}$  и роста при увеличении  $\tau$  с 60 до 120 часов многократно меньшие в 1,2 и 1,1 раза. Отмеченная особенность изменения рассмотренных показателей по мере увеличения  $\tau$  преимущественно обусловлена кинетикой окисления SiC. Как следует из данных рис. 8, д на стадии увеличения  $\tau$  от 1 до 8 часов показатель  $K_{ок}$  существенно возрастает, достигая 40 %. При увеличении  $\tau$  от 8 до 60 часов  $K_{ок}$  увеличивается более чем в 2 раза и достигает 90 %. Последующий же рост  $\tau$  до 120 часов сопровождается

увеличением  $K_{ок}$  до 97 %. Значения предела прочности образцов материала (рис. 8, е) определяются преимущественно показателями  $P_{отк}$  и  $p_k$ . Резкое падение  $\bar{\sigma}_{изг}$  (с 120 до 80 МПа) отмечается

при увеличении времени  $\tau$  с 8 до 60–120 часов. Минимальным значениям  $\bar{\sigma}_{изг}$  соответствуют максимальные значения  $P_{отк}$  и минимальные показатели  $p_k$ .

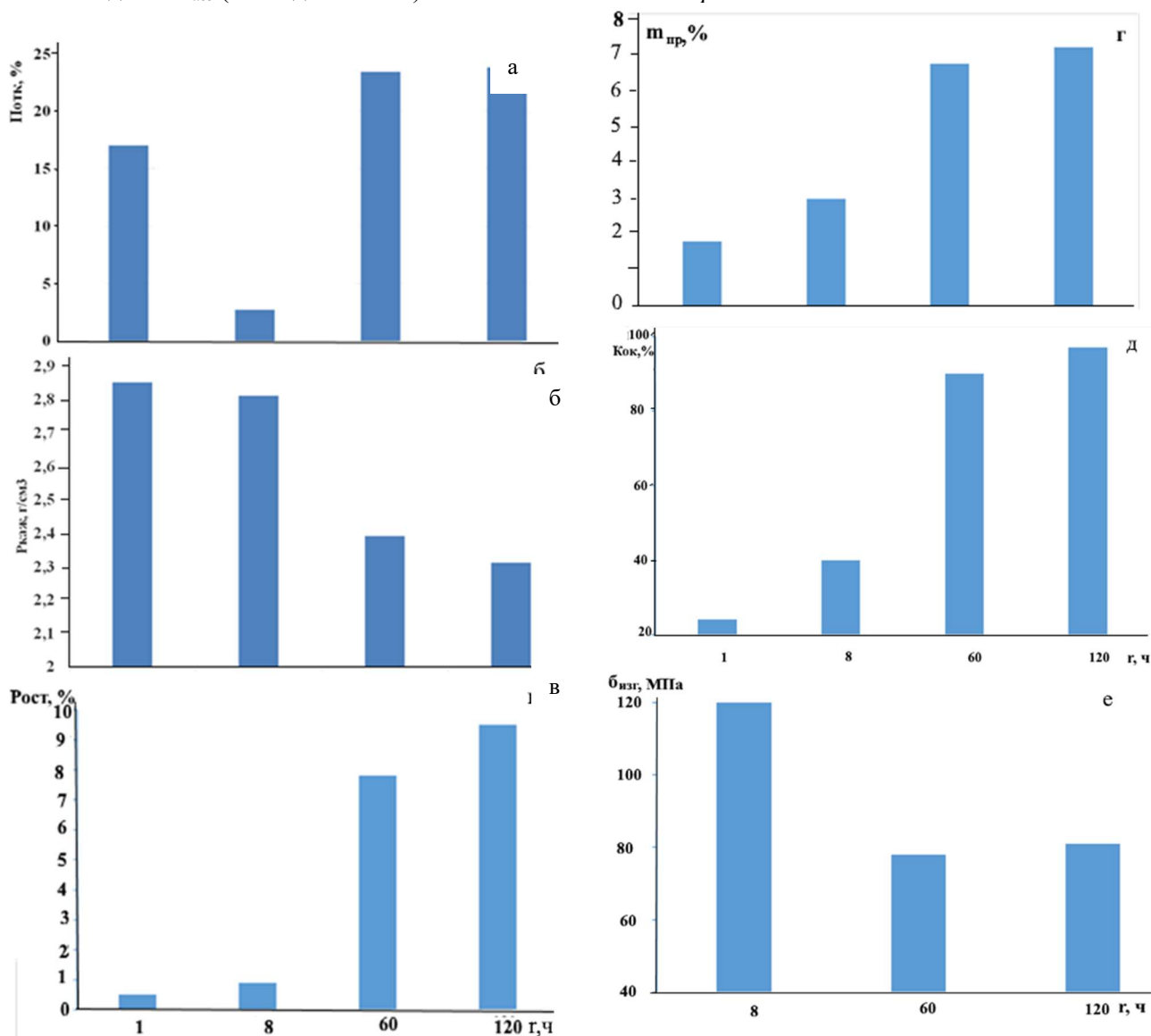


Рис 8. Гистограммы  $P_{отк}$  (а);  $p_k$  (б); роста (в);  $m_{пр}$  (г);  $K_{ок}$  SiC (д) и  $\bar{\sigma}_{изг}$  (е) образцов с 15 % SiC после их термообработки в интервале температур 1300 – 1400 °С с разным  $\tau$  (час): 1; 8; 60 и 120

**Выводы.** Изучено влияние длительной термообработки на свойства образцов, полученных на основе ВКВС в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$ , исследованы их показатели. Образцы, содержащие 15 % SiC после длительной термообработки (120 часов в интервале температур 1300–1400 °С) характеризуются существенным ростом (до 9 %), увеличением пористости и уменьшением прочности по сравнению с исходными образцами (без SiC). Значительный рост объема образцов обусловлен не только за счет окисления SiC, но и дополнительным муллитобразованием. Предполагается, что последовательно за процессом окисления SiC на определенном этапе термообработки протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного  $SiO_2$  в форме

кристобалита с  $Al_2O_3$  боксита. С применением комплекса методов исследований (РФА, электронной микроскопии) охарактеризованы фазовый состав и структура материалов после обжига в окислительной среде в интервале температур 1000–1400 °С и туннельной печи. Установлено, что основным процессом фазовых превращений является образование вторичного муллита. После обжига в туннельной печи в окислительной среде при нахождении в области температур 1300–1400 °С в течение 60 часов исходные образцы на основе ВКВС боксита Rota – HD с 11 % кварцевого стекла характеризуются следующим фазовым составом, %: корунд – 55; муллит – 33; кристобалит-5; стекло – 4; соединения на основе титана и железа остальное, образцы

с 15 % SiC, %: муллит – 64; корунд – 14; SiC – 4; стеклофаза – 14; соединений на основе титана и железа остальное.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Т.2 СПб.: Стройиздат. 2003. 668 с.
2. Гавшина О.В., Дороганов В.А., Дороганов, Е.А., Онищук В.И., Трепалина Ю.Н. Высокоглиноземистые массы на основе пластифицированных суспензий боксита // Новые огнеупоры. 2019. № 7. С. 31–35.
3. Сакулин А.В., Скурихин В.В., Белова И.Г. и др. Гайанский боксит – сырье для производства высокоглиноземистых огнеупоров// Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 11-12. С. 38–43.
4. Гегтас С., Унлу Н., Одабаси А. и др. Влияние температуры обжига на свойства огнеупорных бетонов на основе боксита // Новые огнеупоры. 2012. № 1. С. 24–30.
5. Пивинский Ю. Е., Дякин П.В., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны// Новые огнеупоры. 2019. № 11. С. 39–48.
6. Пивинский Ю. Е., Дякин П.В., Остряков Л.В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C$  // Новые огнеупоры. 2018. №2. С. 24–31.
7. Xu P.K. Technical properties of bauxite – SiC and application in cement rotary kiln. // Cem. Guede New Epoch . 2010. № 6. P. 51 – 55.
8. Xu P.K. The study of bauxite–SiC refractories // Refract. Lime. 2013. v 38. № 17. Pp. 10–14.
9. Bo. Ren., Shaobai S., Yawei Li. Effects of oxidation of SiC aggregates on the microstructure and properties of bauxite – SiC composite refractories // Ceramics International. 2015. Vol. 41. Pp. 2892–2899.
10. Wei Z., Wenyong D., Chiyoda N. Research on thermal shock resistance of mullite-bauxite-silicon carbide castable refractory // Chin. J. Geochem. 2012. №31. Pp. 204–208.
11. Yay B., Karakus C., Akinci E. Investigation of the effect of silicon carbide additive on mechanical and thermal properties of alumina silicate refractories // 19 th International Metallurgy Materials Congress., Stambul, Turkey. 2018. Pp. 386–389.
12. Дороганов В.А., Трепалина Ю.Н. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния // Новые огнеупоры. 2010. №8. С. 50–52.
13. Дороганов В.А., Перетокина Н.А., Дороганов Е.А., Бедина В.И., Данилова О.Ю., Гоголевская О.В. Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевого состава // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 156–160.
14. Дороганов В.А., Перетокина Н.А., Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И., Данилова О.Ю. Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе // Новые огнеупоры. 2014. № 9. С. 44–47.
15. Зайцев С.В., Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И. Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$  // Новые огнеупоры. 2016. № 10. С. 32–36.
16. Зайцев С.В., Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И. Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокрибидкремниевого состава и композитов на их основе // Новые огнеупоры. 2017. № 2. С. 46–49.
17. Зайцев С.В. Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И., Сыса О.К. Искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния для карбидкремневых огнеупоров на нитридной связке // Новые огнеупоры. 2019. № 9. С. 25–30.
18. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$ . Часть 1// Новые огнеупоры. 2018. № 3. С. 17–27.
19. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$ . Часть 2// Новые огнеупоры. 2018. № 5. С. 22–27.
20. Дякин П.В., Пивинский Ю.Е. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$ . Часть 3// Новые огнеупоры. 2018. № 9. С. 14–22.
21. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$ . Часть 4 // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 21–27.
22. Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС// Новые огнеупоры. 2015. № 5. С. 29–39.
23. Пивинский Ю. Е., Дякин П.В., Остряков Л.В. 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 // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 15–21.

24. Пивинский Ю. Е., Перепелицын В.А., Дякин П.В. и др. 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 // Новые огнеупоры. 2017. № 12. С. 27–35.

25. Перепелицын В.А., Остряков Л.В. Дунаева М.Н. и др. Фазовые превращения бетонов системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$  при испытании на шлакоустойчивость // Новые огнеупоры. 2018. № 7. С. 29–38.

26. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Колобов А.Ю. 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 // Новые огнеупоры. 2016. № 6. С. 31–38.

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

28. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. и др. Химическая технология керамики. Под ред. И.Я. Гузмана. М.: “Стройматериалы”, 2012. 496 с.

#### Информация об авторах

**Дякин Павел Васильевич**, кандидат технических наук. E-mail: ceramika-1@mail.ru. ООО НВФ “Керамбет - Огнеупор”, Россия, 191002, г. Санкт-Петербург, а/я 10/2.

**Пивинский Юрий Ефимович**, доктор технических наук, профессор, научный руководитель. E-mail: pivinskiy@mail.ru. ООО НВФ “Керамбет - Огнеупор” Россия, 191002, г. Санкт-Петербург, а/я 10/2..

**Прохоренков Дмитрий Станиславович**, инженер-исследователь центра высоких технологий. E-mail: tsk\_bgту@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Дороганов Владимир Анатольевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в ноябре 2019 г.

© Дякин П.В., Пивинский Ю.Е., Прохоренков Д.С., Дороганов В.А., 2020

<sup>1</sup>Dyakin P.V., <sup>1</sup>Pivinskii Yu. E., <sup>2</sup>Prokhorenkov D. S., <sup>2,\*</sup>Doroganov V.A.

<sup>1</sup>OOO NVF Kerambet-Ogneupor

<sup>2</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

\*E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru

## EFFICIENCY OF REINFORCEMENT OF TECHNOLOGICAL SOIL BY MINERAL MODIFIERS

**Abstract.** The effect of temperature and duration of heat treatment of samples based on a highly concentrated ceramic binder suspension (HCBS) of a composite composition (bauxite + 11 % VDKS), as well as with an additional content of 15 % silicon carbide on their phase composition, structure, and some properties is studied. Long-term heat treatment (60 and 120 hours) in the temperature range 1300–1400 °C is carried out in a tunnel kiln for firing dinas. In the process of heat treatment, the process of formation of secondary mullite, the oxidation of SiC followed by mullite formation, proceeds. The influence of the heat treatment duration on the phase composition, as well as the strength, apparent density, growth, SiC oxidation state, and bending strength of samples containing 15 % SiC are characterized. It is found that the minimum porosity value (2.7 %) is observed when the heat treatment duration is 8 hours. This drop in porosity and a slight decrease in density is due to a certain degree of mullitization or SiC oxidation, but also to the formation of a significant volume of closed porosity. With increasing the duration of the firing process to 60 and 120 hours, the porosity indicators increase significantly, and the density decreases sharply.

**Keywords:** chinese bauxite, SiC, quartz glass, mullite, cristobalite corundum, thialite, mullitization, phase composition, HCBS, VDKS (highly dispersed quartz glass).

## REFERENCES

1. Pivinskii Yu.E. Ceramic and Refractory Materials. Selected Works 2. [Keramicheskie i огнеупорный материалы. Izbrannye Trudy] iSt. Petersburg: Publishing House of the «Building publisher». 2003, 668 p. (rus)
2. Gavshina O.V., Doroganov V.A., Onishchuk V.I., Trepalina Yu.N. High-Alumina Mixes Based on Molded Bauxite Suspensions. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 60. No. 4. Pp. 350–354.
3. Sakulin A.V., Skurikhin V.V., Belova I.G. and others. Guyana bauxite - raw materials for the production of high-alumina refractories [Gaynskii boksit – syrie dly proizvodstva vysokoglinozemistyh огнеупоров]. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. No. 11–12. Pp. 38–43. (rus)
4. Göğtaş C., Ünlü N., Odabaşı A., Sezer L., Güner Ş., Göller G., Eruslu M.N. Effects of firing temperature on the physical properties of a bauxite-based refractory castable. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012. Volume 53. Issue 1. Pp. 19–25.
5. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Grishpun E.M., Grohovskii A.M. Cementless refractory concrete. Part 2. High alumina and corundum ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*. [Bestsementnyye огнеупорные бетоны. Chast' 2. Vysokoglinozemistyye i korundovyye keramobeton]. New Refractories. 2019. No. 11. Pp. 39–48. (rus).
6. Pivinskii Yu.E., Dyakin P.V., Ostryakov L.V. 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  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ . *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59. Issue 1. Pp. 63–70.
7. Xu P.K. Technical properties of bauxite – SiC and application in cement rotary kiln. *Cem. Guede New Epoch*. 2010. No. 6. Pp. 51–55.
8. Xu P.K. The study of bauxite–SiC refractories. *Refract. Lime*. 2013. V 38. No. 17. Pp. 10–14.
9. Bo. Ren., Shaobai S., Yawei Li. Effects of oxidation of SiC aggregates on the microstructure and properties of bauxite – SiC composite refractories. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. Pp. 2892–2899.
10. Wei Z., Wenyong D., Chiyoda N. Research on thermal shock resistance of mullite-bauxite-silicon carbide castable refractory. *Chin. J. Geochem*. 2012. No. 31. P. 204–208.
11. Yay B., Karakus C., Akinci E. Investigation of the effect of silicon carbide additive on mechanical and thermal properties of alumina silicate refractories. 19 th International Metallurgy Materials Congress., Stambul, Turkey. 2018. Pp. 386–389.
12. Doroganov V.A., Trepalina Yu. N. Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2010. Vol. 51. Pp. 302–304.
13. Doroganov V.A., Peretokina N.A., Doroganov E.A., Bedina V.I., Danilova O.Yu., Gogolevskay O.V. Refractory materials based on artificial ceramic cementitious suspensions of silicon carbide composition [Ogneupornyye materialy na osnove iskusstvennyh keramicheskikh vygushih suspinzii karbidkremnievogo sostava]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2013. No. 4. Pp. 156–160. (rus)
14. Doroganov V.A., Evtushenko E.I., Peretokina N.A., Doroganov E.A., Danilova O. Yu. Study of Nano-Differentiated Silicon Carbide Binders and Composites Based on Them. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. Vol/ 55. Issue 5. Pp. 465–468.
15. Zaitsev S. V., Doroganov V.A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. Study of Artificial Ceramic Binder Properties in the System  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57. No. 5. Pp. 526–530.
16. Zaitsev S. V., Doroganov V.A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. Study of artificial ceramic binders of mullite-silicon carbide composition and composites based on them. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58. No. 1. Pp.109–112.
17. Zaitsev S.V., Doroganov V.A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I., Sysa O.K. Artificial ceramic binders based on silicon and silicon carbide for silicon carbide refractories based on nitride bonding [Iskusstvennyye kermicheskie vygushie na osnove kremniy I karbida kremniy dly karbidkremnievyh огнеупоров na nitridnoi svyazke]. *New refractories*. 2019. No. 9. Pp. 25–30. (rus)
18. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Research in the Field of Composite Materials Based on HCBS and Refractory Materials Based on the System  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 1. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59. Issue. 2. Pp. 124–133.
19. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Research in the Field of Composite Materials Based on HCBS and Refractory Materials Based on the System  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 2. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59. Issue. 3. Pp. 247–251.
20. Dyakin P. V., Pivinskii Yu. E. Research in the Field of Composite Materials Based on HCBS and Refractory Materials Based on the System  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 3. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 59. Issue. 5. Pp. 445–453.
21. Dyakin P. V., Pivinskii Yu. E. Research in the Field of Composite Materials Based on HCBS and Refractory Materials Based on the System  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 4. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 60. Issue. 2. Pp. 142–148.
22. Pivinskii Yu.E., Grishpun E.M., Grohovskii A.M. Engineering, Manufacturing, and Servicing of Shaped and Unshaped Refractories Based on Highly

Concentrated Ceramic Binding Suspensions. Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56. Issue. 3. Pp. 245–253.

23. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. 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. Refractories and Industrial Ceramics. 2018. Vol. 58. Issue. 5. Pp. 514–520.

24. Pivinskii Yu. E., Perepelitsyn V. A., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu., Prokhorenkov D. S. 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). Refractories and Industrial Ceramics. 2018. Volume 58. Issue. 6. P. 652–659.

25. Perepelitsyn V. A., Ostryakov L. V., Dunaeva M. N., Kolobov A. Yu. Phase Transformations of

Concrete of the  $Al_2O_3-SiC-C$  System During Slag Resistance Testing. Refractories and Industrial Ceramics. 2018. Vol. 59. Issue. 4. Pp. 350–358.

26. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. 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. Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. Issue. 3. Pp. 297–303.

27. Dyakin P. V., 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 Materials Based on Composite Composition HCBS During Nonisothermal Heating and Isothermal Firing. Refractories and Industrial Ceramics. 2017. Vol. 57. Issue 5. Pp. 536–544.

28. Andrianov N. T., Balakevich V. L., Belykov A. V. and others. Chemical technology of ceramics. Edited by I. Y. Guzman [Khimicheskaya tekhnologiya keramiki]. M.: "Building materials", 2012. 496 p. (rus)

#### *Information about the authors*

**Dyakin Pavel V.** PhD. E-mail: [ceramika-1@mail.ru](mailto:ceramika-1@mail.ru). OOO NVF Kerambet-Ogneupor. Russia, 191002, St. Petersburg.

**Pivinskii Yurii E.** DSc, Professor. E-mail: [pivinskiy@mail.ru](mailto:pivinskiy@mail.ru). OOO NVF Kerambet-Ogneupor. Russia, 191002, St. Petersburg.

**Prokhorenkov Dmitrii S.** Research Engineer. E-mail: [tsk\\_bgtu@mail.ru](mailto:tsk_bgtu@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Doroganov Vladimir A.** PhD. E-mail: [dva\\_vadjik1975@mail.ru](mailto:dva_vadjik1975@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

---

*Received in November 2019*

#### **Для цитирования:**

Дякин П. В., Пивинский Ю. Е., Прохоренков Д. С., Дороганов В. А. Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC$  // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2020. № 2. С. 115–125. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-115-125

#### **For citation:**

Dyakin P. V., Pivinskii Yu. E., Prokhorenkov D. S., Doroganov V. A. Efficiency of reinforcement of technological soil by mineral modifiers. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2020. No. 2. Pp. 115–125. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-115-125