

UDC 69.001.5+ 696.1+666.647

**Author:** KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, Professor, PhD in Chemistry, Deputy Director for Research and Development Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, Author of 248 scientific works, including 4 monographs, has 35 inventions. He was awarded the M.V. Lomonosov medal, Commander of the Order «The Star of the Scientist» and was awarded the honorary title «Honored Worker of Science», awarded the medal of P.A. Stolypin, and honorable diamond sign of the Chamber of Commerce and Industry of the Russian Federation. Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 2310001, Israel, e-mail: pgkudr89@gmail.com

---

## COMPOSITION AND STRUCTURE OF POROUS HEAT-RESISTANT INORGANIC COMPOSITE MATERIALS

---

### EXTENDED ABSTRACT:

This paper is a continuation of our series of papers devoted to the production of ceramic and composite nanomaterials based on various inorganic heat-resistant binders. The work is devoted to important aspects that determine the properties of such materials: micro- and macrostructure, and the chemical composition. These factors are of particular importance for the production of porous, heat-resistant materials. In this paper, the main types of porous heat-resistant materials are considered. Porous materials are the solids that contain voids in a sufficiently large amount, and the average size of individual voids is significantly smaller than the body size. The structure of porous materials is characterized by the following parameters: general or true porosity, closed porosity, open or apparent porosity, average pore size and size distribution function, specific pore volume, specific surface area, the degree of the material anisotropy, permeability. It is shown that the method of production of porous materials has a great influence on the formation of the pore structure of materials. By changing the technological parameters of production of porous products, it is possible to regulate both the total porosity and the nature of the structure of the porous material. The analysis and comparison of the concepts that characterize the behavior of materials at high temperatures (refractoriness, thermal resistance, heat resistance, dross resistance, high-temperature strength) have been performed. Various chemicals



with the greatest thermal stability and refractoriness have been compared. Various porous heat-resistant inorganic composite materials manufactured by industry have been analyzed. Various chemicals with the greatest thermal stability and refractoriness have been shown. The phase diagrams of such compounds were analyzed. Systems and phase compositions, optimal for creating heat-resistant porous materials, were recommended.

**Keywords:** porous ceramics, heat-resistant materials, cellular materials, thermal stability, refractoriness.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 75–100. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Kudryavtsev P.G. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

#### References:

1. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanostructured materials, production and application in construction. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45) (In Russian).
2. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Heat-resistant inorganic binders. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 66–81. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81). (In Russian).
3. Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L. The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part I. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018, Vol. 10, no. 1, pp. 37–62. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62). (In Russian).



4. *Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L.* The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part II. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 63–85. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85. (In Russian).
5. *Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L.* The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part III. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 55–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-55-92. (In Russian).
6. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Sol-gel technology of porous composites. LAP Lambert Academic Publishing, 2015, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 p. (In Russian).
7. *Karnaukhov A.P.* Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov [Adsorption. Texture of dispersed and porous materials]. Novosibirsk: Science, 1999. 470 p. (In Russian).
8. *Zhukov A.D.* Vysokoporistye materialy: struktura i teplomassoperenos [Highly porous materials: structure and heat and mass transfer]. Library of Scientific Developments and Projects of the Moscow State University of Civil Engineering, 2014, 209 p. (In Russian).
9. *Anderson D.N.* Struktura metallicheskih katalizatorov [Structure of metallic catalysts]. Moscow, Chemistry, 1978, 488 p. (In Russian).
10. *Ketov A.A., Ioffe Ya.V., Fazleev M.P.* Sposob poluchenija poristyh nositelej dlja katalizatorov [Method for the preparation of porous supports for catalysts]. USSR Patent No. 1680305, B 01 J 37/02, 1991. (In Russian).
11. *Ketov A.A., Fazleev M.P., Kudryavtsev P.G., Ismagilov Z.R., Barannik G.B.* Sposob poluchenija oksidnyh katalizatoro [Method for the preparation of oxide catalysts]. USSR Patent No. 1615945, December 29, 1988. (In Russian).
12. *Gulyaev A.P.* Metallovedenie [Metallurgy]. Moscow, Metallurgy, 1977. (In Russian).
13. *Lakhtin Yu.M., Leontief V.P.* Materialovedenie [Material Science]. Moscow, Mashinostroenie [Mechanical Engineering]. 1990. (In Russian).
14. *Savitsky E.M., Gribulya V.B.* Prognozirovanie neorganicheskikh soedinenij s pomoshh'ju JeVM. [Forecasting inorganic compounds by means of computers]. Moscow: Nauka, 1977, 238 p. (In Russian).
15. *Samsonov G.V.* Fiziko-himicheskie svoystva okislov [Physico-chemical properties of oxides]. Reference book, Moscow, Metallurgija [Metallurgy], 1978, 472 p. (In Russian).
16. *Steinitz R.* Fundamental of Refractory, Plenum Prees, NY, 1968, p. 155.
17. *Galakhov F.Ya., Areshv M.P., Vavilonova V.G., Averyanova V.P.* Diagramma fazovogo ravnovesija sistemy  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  [Phase equilibrium diagram of the  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  system]. Izv. Academy of Sciences of the USSR, Inorg. Materials, 1974, vol. 10. p. 179–180. (In Russian).
18. *DeVries R.C., Roy R. and Osborn E.F.* The System  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ , Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, vol. 53, No 9, pp. 525–540.



19. *Huang W.M., Hillert M. and Wang X.Z.* Thermodynamic assessment of the CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> system, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 26A, 9, pp. 2293–2310, (1995). DOI: 10.1007/BF02671244.
20. *Jsamu Sh.* Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: The system MgO–TiO<sub>2</sub>, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 50, 4, 1980, P. 839–851, ISSN 0022-0248, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90146-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(80)90146-3).
21. Diagrammy sostojanija sistem tugoplavkih oksidov [Diagrams of the state of systems of refractory oxides]. Handbook, no. 15, Dvojnye sistemy [Dual Systems], Vol. 1, Leningrad: Science, 1985, 284 p. (In Russian).
22. *Hallstedt B.* Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, (1992), Vol. 75, 6, 1497–1507. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x.
23. *DeCapitani C., Kirschen M.* A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 62, 23–24, 1998, Pages 3753–3763, doi:10.1016/S0016-7037(98)00319-6.
24. *Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.C., Coutures J.P.* Immiscible silicate liquids in the system SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Eur. J. Mineral.*, 1999, Vol. 11, 3, p. 427–440.
25. *Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jonsson S., Sundman B. and Taylor J.R.* Phase equilibrium in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO. *J. Phase Equilib.*, 1992, vol. 13, No 5, p. 459–475.
26. *Li L., Tang Z.J., Sun W.Y., Wang P.L.* Phase Diagram Prediction of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, System. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1999, 15, 05, p. 439–443.

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G.* Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 75–100. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100). (In Russian).



УДК 69.001.5+ 696.1+666.647

Автор: **КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич**, проф., к.х.н., зам. директора по научно-исследовательской работе Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center (Израиль), действительный член (академик) МАНЭБ и РАЕН, автор 248 научных работ, в том числе 4 монографий, имеет 35 изобретений, награжден медалью им. М.В. Ломоносова, кавалер ордена «Звезда ученого», удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки», награжден медалью П.А. Столыпина и почетным бриллиантовым знаком Торгово-промышленной палаты РФ; POBox 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, 2310001, Израиль, e-mail: pgkudr89@gmail.com

## СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Данная статья является продолжением серии наших статей, посвященных получению керамических и композиционных наноматериалов на основе различных неорганических термостойких связующих. Работа посвящена важным аспектам, определяющим свойства подобных материалов, которыми является их микро- и макроструктура, и химический состав. Особое значение эти факторы имеют для получения пористых термостойких материалов. В настоящей работе рассмотрены основные типы пористых термостойких материалов. Пористыми материалами называются твердые тела, содержащие пустоты в достаточно большом количестве, при этом средние размеры отдельных пустот значительно меньше размеров самого тела. Структура пористых материалов характеризуется следующими параметрами: общая или истинная пористость; закрытая пористость; открытая или кажущаяся пористость; средний размер пор и функция их распределения по размерам; удельный объем пор; удельная поверхность пор; степень анизотропности материала; проницаемость. Показано, что способ получения пористых материалов оказывает большое влияние на характер формирования поровой структуры материалов. Изменяя технологические параметры производства пористых изделий, можно регулировать как общую пористость, так и характер строения пористого материала. Проведен анализ и сравнение понятий, которые характеризуют поведение материалов при высоких температурах: огнеупорность, термостой-



кость, теплостойкость, жаростойкость, жаропрочность. Проведено сравнение различных химических веществ, обладающих наибольшей термостабильностью и огнеупорностью. Сформулированы требования к основным компонентам, необходимым для создания легких пористых огнеупорных материалов, предназначенных для использования в качестве теплоизоляционных материалов. Проведен анализ различных пористых термостойких неорганических композиционных материалов, выпускаемых промышленностью. Показаны различные химические вещества, обладающие наибольшей термостабильностью и огнеупорностью. Проведен анализ фазовых диаграмм подобных соединений. Рекомендованы системы и фазовые составы, оптимальные для создания термостойких пористых материалов.

**Ключевые слова:** пористая керамика, термостойкие материалы, ячеистые материалы, огнеупорность.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 75-100. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Kudryavtsev P.G. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

## Введение

В наших предыдущих статьях мы уделили большое внимание получению керамических и композиционных наноматериалов [1] на основе различных неорганических термостойких связующих [2]. На основе анализа структурных и физико-химических закономерностей рассмотрены свойства водорастворимых высокомолекулярных силикатных си-



стем и показаны возможности их использования в качестве связующего и добавок для получения различных наноструктурированных силикатных полимербетонов, применяемых в строительстве и промышленности [1]. В серии работ [3–5] проведен анализ возможностей применения растворимых соединений алюминия для получения нанокompозитных материалов. Проведен анализ фазовых превращений в системах солей, гидратированных оксидов и оксидов алюминия. На основе этих данных определены основные режимы получения конечных материалов. Сделан анализ различных методов получения коллоидных растворов гидратированных оксидов алюминия как основного прекурсора при получении нанокompозиционных материалов на основе оксидов алюминия. В работе [2] были рассмотрены вопросы получения целой серии неорганических термостойких композиционных материалов. Для получения этих материалов предлагается использование новых классов неорганических связующих – основных солей различных металлов. Показана возможность использования в качестве связующего гидроксохлоридов и гидроксонитратов алюминия, циркония, хрома и ряда других металлов.

Эти работы были посвящены преимущественно физико-химическому аспекту получения наноматериалов. Однако важным аспектом, определяющим свойства подобных материалов, является их микро- и макроструктура и химический состав. Особое значение эти факторы имеют для получения пористых термостойких материалов.

Пористый материал (англ. porous material) – твердое тело, содержащее в своем объеме свободное пространство в виде пор, каналов или полостей. К пористым материалам обычно относят такие материалы, в которых размеры пор меньше геометрических размеров самого твердого тела, изготовленного из такого материала. Эти материалы находят широкое применение в современной технике и технологии [6–7].

## 1. Основные типы пористых термостойких материалов

Строение пористых материалов оказывает большое влияние на все эксплуатационные характеристики получаемых из них изделий. Этот факт характерен для пористых материалов в значительно большей степени, чем для плотных материалов.

В широком смысле слова пористыми материалами называются твердые тела, содержащие пустоты в достаточно большом количестве,



при этом средние размеры отдельных пустот значительно меньше размеров самого тела. Структура пористых материалов характеризуется следующими параметрами: общая, или истинная, пористость; закрытая пористость; открытая, или кажущаяся, пористость; средний размер пор и функция их распределения по размерам; удельный объем пор; удельная поверхность пор; степень анизотропности материала; проницаемость.

Для всех пористых материалов важнейшей характеристикой является размер и форма пор. Размер пор характеризуется их средним диаметром. Форма пор в керамических телах бывает очень разнообразной. По форме поры в твердых телах можно условно разделить на три основных группы:

1. закрытые поры, имеющие преимущественно округлую форму;
2. каналобразующие, открытые с обоих концов, сообщающиеся поры, которые могут быть прямолинейными, извилистыми, петлеобразными;
3. тупиковые поры – это поры открытые только с одного конца. Они также могут быть прямолинейными, извилистыми и петлеобразными.

Поры могут иметь различное сечение, в том числе переменное сечение по длине. Такие поры еще имеют название – бутылкообразные поры.

В материалах различного назначения роль формы пор неодинакова. В проницаемых фильтрующих материалах активное поровое пространство образуют только сообщающиеся поры. В теплоизоляционных материалах все поры, независимо от формы в той или иной степени, являются барьером на пути распространения тепла. В сорбционном процессе и катализе активную роль играют открытые тупиковые и бутылкообразные поры.

Бутылкообразные поры обладают специфическими свойствами, особенно в тех случаях, когда большие полости различного эффективного диаметра имеют короткие узкие горла. Такие поры начинают заполняться при определенном критическом эффективном радиусе цилиндрического мениска. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не заполнится вся полость. Опорожнение таких пор происходит при низком относительном давлении. Это эффект объясняет явление капиллярно-конденсационного гистерезиса [9].



На характер формирования поровой структуры материалов большое влияние оказывает способ получения пористых материалов. Кроме того, изменяя технологические параметры производства пористых изделий, можно регулировать как общую пористость, так и характер строения пористого материала.

При прессовании керамических огнеупорных изделий из дисперсных твердых частиц формируется материал, имеющий определенную пористость. Наибольшую пористость имеют те материалы, при приготовлении которых использованы смеси с одинаковыми по размеру зернами, имеющими форму близкую к сферической. Так, из теории упаковок известно, что при укладке одинаковых шаров пористость тела меняется от 25,95 (ромбоэдрическая упаковка) до 47,64% (кубическая упаковка), при этом диаметр поры составляет соответственно 0,156 и 0,414 от диаметра шара. Однако получить такие зерна на практике довольно трудно, поэтому их используют чаще всего для получения металлокерамических пористых изделий. В технологии огнеупоров обычно работают с порошкообразными частицами различных размеров и имеющих форму, значительно отклоняющуюся от формы шара. Тем не менее при укладке реальных частиц пористость упаковки остается довольно высокой. Сохранить же полученную высокую пористость в изделиях не удастся, так как масса при прессовании уплотняется, причем тем больше, чем выше давление прессования. Поэтому пористые массы стремятся прессовать при малом удельном давлении, обычно не превышающем 30 МПа. При более высоком давлении происходит не только сближение частиц, но также их деформация и раздавливание и, следовательно, увеличение плотности получаемых изделий.

Важным фактором, влияющим на пористость материала и размер пор, является соединение частиц материала связующим материалом. Связующее облегчает прессование и обеспечивает упрочнение материала при трамбовке, одновременно оно заполняет поры, уменьшая его пористость. Поэтому при получении материалов необходимо вводить связующее в небольшом количестве, однако его должно быть достаточно для обеспечения заполнения зоны контактов частиц наполнителя и достижения необходимой прочности изделия.

При получении наиболее огнеупорных материалов из чистых оксидов с высокой химической стойкостью требуются обеспечить для них однородный химический состав. В таких материалах в качестве связу-



ющего вводят 10÷20% тонкомолотого порошка того же оксида, а для облегчения прессования – 0,5÷2% органического пластификатора, выгорающего при обжиге. При использовании в качестве наполнителя пористых зерен основного материала может существенно меняться строение получаемых изделий. Наряду с пористыми зернами можно применять зерна с микропорами. Таким образом, при прессовании возможно получение материалов с пористостью 45÷60%. Такие материалы обладают хорошими теплозащитными свойствами, мелкопористым строением и высокой удельной поверхностью до 50 м<sup>2</sup>/г.

Методы классической керамической технологии широко используются при получении ячеистых пористых материалов. При этом ячеистые пористые материалы с регулярной структурой могут быть получены прямой экструзией сырой керамической массы через поры специальной формы [10]. При этом получают материалы с макроячейной структурой, представленной на рис. 1.

Другим типом пористых материалов являются материалы с выгорающими добавками. Структура материала с выгорающими добавками

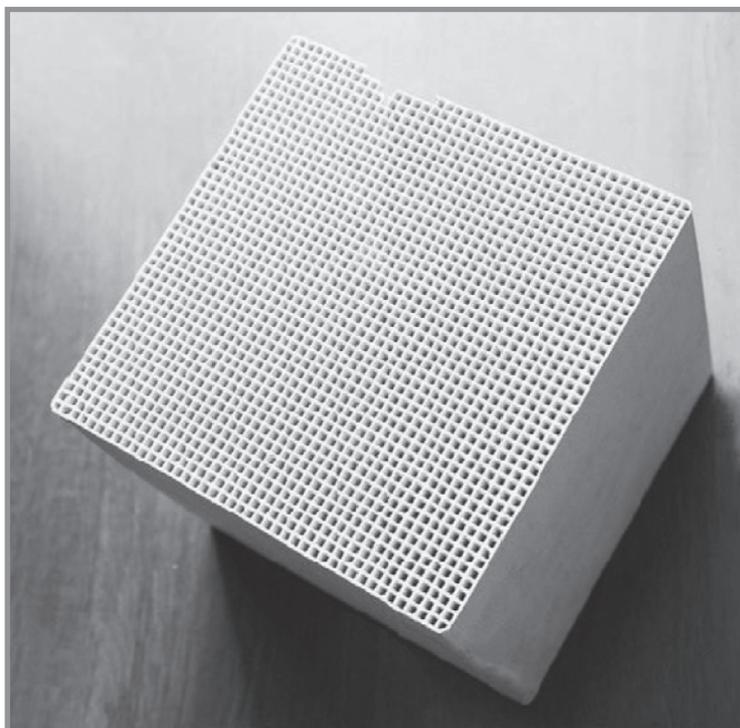


Рис. 1. Керамический блок с сотовой ячеистой структурой



формируется в ходе обжига в результате выгорания органических частиц. При этом неизбежно происходит разрыв контактов, образование пустот и, в целом, неравномерной «рыхлой» структуры, при которой практически все поры сообщаются друг с другом. В таком случае одна часть зерен заполнителя разобщена порами, образованными вследствие выгорания добавки, другая связана относительно плотной спекшейся минеральной связкой. С увеличением содержания выгорающих добавок неравномерное строение материала проявляется более резко. Применение выгорающих добавок монофракционного состава в некоторой степени улучшает однородность строения материала, однако добиться хорошей однородности достаточно трудно.

Использование в качестве выгорающей добавки полимерных частиц правильной сферической формы дает возможность изменить строение и пористость получаемого материала. В этом случае правильная шаровидная форма частиц добавки обеспечивает пористость изделия до 85%, за счет ее выгорания. Таким образом, строение и пористость изделий с выгорающими добавками при прочих равных условиях регулируются следующими факторами: количеством выгорающих добавок, их видом, размером и конфигурацией зерен добавок.

Другим путем создания пористых материалов является пеновый способ. Характерной особенностью пенового способа порообразования является создание высокопористой ячеистой структуры непосредственно в сырце. При дальнейшей сушке и обжиге материала происходит ее упрочнение. При этом размер образующихся многогранных пор зависит от размера ячеек пены и определяется особенностями поведения пенообразователя.

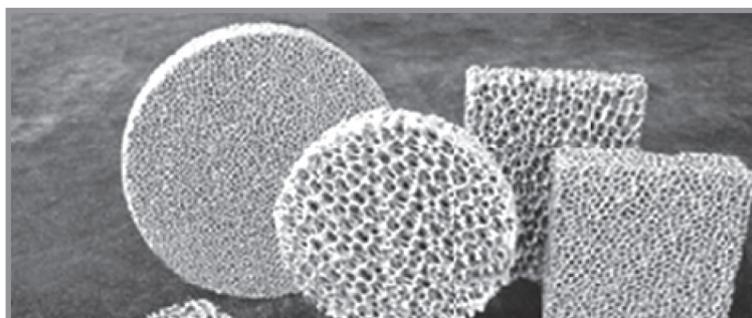
В результате изучения влияния различных факторов на строение пенных масс из самых различных огнеупорных материалов установлено, что структура готовых изделий при одном и том же пенообразователе может изменяться довольно сильно. Структура получаемых материалов зависит от многих технологических факторов: дисперсности основного материала, значения рН шликера, влагосодержания шликера, вязкости пеномассы и т.д. Наиболее мелкопористое строение характерно для пенных масс на основе вязких шликерных масс с оптимальным содержанием пены. В каждом отдельном случае ее содержание устанавливается экспериментально, для конкретного типа огнеупорного сырья и с учетом заданной пористости материала.



Пеновая технология огнеупорных легковесных материалов требует высокой влажности пенной массы, что обуславливает значительную усадку изделий. Усадка изделий увеличивается с ростом влажности исходной массы и дисперсности исходного огнеупорного материала. Усадка изделий при обжиге зависит от их пористости и степени замкнутости пор. Крупные сферические пустоты не оказывают значительного влияния на спекание и усадку материала. Доля пустот, образованных ячейками пены, от общей пористости в ходе обжига практически остается постоянной, спекание осуществляется только в результате исчезновения внутренних перегородок пор. Сплошность каркаса зависит от количества твердой фазы, необходимой для покрытия всех пленок введенной пены. Чем выше содержание пены в массе, тем больше шансов для образования разрывов в каркасе, при этом поры соединяются между собой и с атмосферой. В сплошном ячеистом пенном каркасе значительная часть ячеек полностью изолирована. Чем выше кажущаяся плотность пенокерамики, тем значительнее доля замкнутых пор.

Другой тип пенокерамики получается при использовании готовых полиуретановых губчатых пен при их пропитке шликерной керамической массой с последующим испарением полиуретанового каркаса и спеканием получаемой пенной массы [11]. Внешний вид таких материалов представлен на рис. 2.

Для строения пористых материалов на волокнистой основе характерно то, что каркас материала представляет собой хаотическое переплетение тончайших минеральных волокон различной длины.



*Рис. 2. Пористые керамические материалы, полученные на основе полиуретановых пен*



При таком строении каркаса замкнутых и тупиковых пор в материале нет. Пористость волокнистых материалов достигает 96%. Основные эксплуатационные свойства волокнистых материалов зависят как от диаметра и длины волокон, так и от химического и минералогического состава волокна. Свойства жестких и полужестких формованных изделий из минерального волокна зависят от вида и количества связующего.

По характеру структуры пористые материалы можно классифицировать по следующим типам:

1. Ячеистая огнеупорная керамика со спекшимся каркасом. Она характеризуется наличием непористых спекшихся перемычек и сферических пустот. Степень сплошности, неразрывности каркаса и соотношение замкнутых и сообщающихся пор зависят от содержания твердой фазы в единице объема материала, т.е. от истинной пористости материала. Керамика этого типа обладает высокой пористостью и прочностью, в том числе под нагрузкой при нагревании относительно высокой теплопроводностью, низкой газопроницаемостью, невысокой термической стойкостью.

2. Ячеистая керамика, не имеющая спекшегося каркаса. Она обладает пористыми перегородками и сферическими пустотами. Она характеризуется высокой и сверхвысокой пористостью. Это связано с тем, что усадка при обжиге незначительна или вообще отсутствует. Такая керамика имеет невысокую прочность, пониженную теплопроводность, умеренную газопроницаемость и высокую термостойкость.

В идеальном случае для двух типов указанных выше структур непрерывной является твердая фаза, при равномерном распределении твердой фазы в процессе формования. Дискретной фазой является газовая фаза, которая разделена перемычками каркаса. Такая структура позволяет получать материалы с пористостью до 85÷90%.

3. Пористая керамика зернистого строения обладает каркасом, создаваемым зернами заполнителя, сцементированными связкой. Характеризуется порами неправильной формы, закрытые поры отсутствуют. При этом газовая фаза является непрерывной, а твердая фаза – дискретной. При использовании полидисперсного заполнителя максимальная пористость не превышает 25%. При введении монодисперсного заполнителя она увеличивается до 35÷40%, одновременно пористость становится более равномерной.



Керамика этого типа обладает невысокой пористостью, значительной прочностью, умеренной теплопроводностью и газопроницаемостью, хорошей термостойкостью.

Разновидностью такой структуры является структура материала с выгорающими добавками, которые разрыхляют материал, уменьшают количество контактных участков между твердыми частицами компонентов. Материал характеризуется достаточно высокой пористостью – до 60÷68% низкой прочностью, пониженной прочностью под нагрузкой при высоких температурах, резко сниженной теплопроводностью, максимальной газопроницаемостью, удовлетворительной термостойкостью.

К керамике со структурой этого типа относятся изделия на волокнистой основе как на керамических связках, так и без них. Непрерывными являются как газовая, так и твердая фазы. В результате высокой пористости материалов проницаемость его резко повышена, теплопроводность низкая, прочность незначительная, термостойкость очень высокая.

Возможно также комбинированное строение материала с элементами пенокерамики в сочетании с зернистым наполнителем.

## **2. Характеристики термостойких материалов, выпускаемых промышленностью**

Существует несколько понятий, которые характеризуют поведение материалов при высоких температурах: огнеупорность, термостойкость, теплостойкость, жаростойкость, жаропрочность.

Огнеупорность – техническая характеристика материала. Огнеупорностью называют свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность выражают через температуру (°C), при которой образец из данного материала (треугольная усеченная пирамида высотой 30 мм со сторонами оснований 8 и 2 мм), наклоняясь в результате размягчения, касается своей верхней частью поверхности подставки. Это изделие называется пироскоп – термоиндикатор. Данные изделия еще называются конусами Зегера и являются одноразовыми изделиями, предназначенными для измерения температуры в диапазоне от 600 до 2000°C.

Например, строительные материалы по огнеупорности делятся на огнеупорные, выдерживающие температуры 1530°C и выше (шамот,



динас); тугоплавкие – 1350–1580°C (огнеупорный кирпич); легкоплавкие – ниже 1350°C (кирпич глиняный обыкновенный).

При нагревании материала происходит накопление в нем жидкой фазы (расплава), а также снижается вязкость этого расплава и эффективная вязкость всего материала, при определенной температуре происходит его деформация, эта температура и называется его температурой огнеупорности или просто огнеупорностью. При определении огнеупорности по ГОСТ 4069-69 температуре огнеупорности приблизительно соответствует та температура, при которой эффективная вязкость материала равна 1000 Па/с.

Термостойкость, термическая стойкость – свойство материалов противостоять, не разрушаясь, напряжениям, вызванным изменением температуры. Термостойкость рассчитывается на основе многих влияющих на нее факторов, в том числе:

- коэффициента термического расширения материала;
- теплопроводности материала;
- упругих свойств материала;
- формы и размеров изделия.

Термостойкость может оцениваться:

- числом циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения;
- температурным градиентом, при котором появляются трещины.

Как правило, термостойкость рассматривают у огнеупорных и хрупких материалов.

Теплостойкость – способность материалов сохранять жесткость и другие эксплуатационные свойства при повышенных температурах. Потеря жесткости вызывается плавлением кристаллических структур или переходом аморфных тел в высокоэластичное состояние. Чаще всего понятие теплостойкости используется по отношению к полимерам. Теплостойкость измеряется методом Мартенса и методом Вика. В методе Мартенса образец изгибается, и при этом повышается температура. Фиксируется температура, при которой образец изгибается на заданный угол. В методе Вика при повышении температуры на образец оказывается давление. Фиксируется температура, при которой достигается заданная глубина вдавливания. Теплостойкость по Вику всегда выше.



В случае непродолжительного нагрева материалы могут сохранять жесткость при температурах на несколько десятков градусов выше, чем при длительном воздействии тепла.

Жаростойкость (окалиностойкость) относится только к металлическим материалам и представляет собой сопротивление металла окислению при высоких температурах. Начальная стадия окисления – чисто химический процесс, однако дальнейшее течение окисления – уже сложный процесс, заключающийся не только в химическом соединении кислорода и металла, но и диффузии атомов кислорода и металла через многофазный окисленный слой. При плотной пленке скорость нарастания окалины определяется скоростью диффузии атомов сквозь толщину окалины, что, в свою очередь, зависит от температуры и строения оксидной пленки. Повышение жаростойкости достигается, главным образом, введением в сталь хрома, а также алюминия и кремния, то есть элементов, находящихся в твердом растворе и образующих в процессе нагрева защитные пленки оксидов [12, 13].

Жаропрочность – способность конструкционных материалов работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Для количественной оценки жаропрочности проводятся механические испытания на ползучесть и длительную прочность, из которых определяются такие характеристики, как:

- предел длительной прочности – наибольшее механическое напряжение, которое выдерживает материал без разрушения при заданной температуре, длительности испытания и определенной рабочей атмосфере;
- предел ползучести – напряжение, которое вызывает заданную скорость деформации за некоторое принятое время при данной температуре;
- время до разрушения при заданном напряжении, температуре и определенной рабочей атмосфере.

Понятие жаропрочности является сложным, органически связанным с фундаментальными физическими и химическими понятиями, и включает в себя признаки тугоплавкости, прочности, сопротивления ползучести, высокой длительной прочности, механической усталости, которые сами по себе не являются простыми понятиями и составляют предмет теоретического исследования [12].



Благодаря успехам физики твердого тела сейчас известно, что все свойства металлов и химических соединений, кроме ядерных, при данном уровне дефектов определяются распределением электронов в поле положительно заряженных ионов. Но указать сколько-нибудь надежные критерии сохранения прочности при высоких температурах, основанные на электронном строении, пока не представляется возможным.

Жаропрочными сплавами могут быть сплавы на основе монокристаллических металлов. Поскольку количество тугоплавких металлических элементов в Периодической системе ограничено, то выходом является поиск таких металлических и химических соединений, на основе которых могли бы быть созданы жаропрочные материалы.

Если же учитывать самые разнообразные характеристики, например, сохранение не только прочности, но и магнитных, электрических, полупроводниковых, оптических, тепловых и других свойств, то граница оцениваемой критической температуры сохранения свойств отодвигается ниже. Поэтому она может не удовлетворять эксплуатационным требованиям к материалу, несущему механические нагрузки и выполняющему роль физического или химического элемента конструкции. Поэтому проблема жаропрочности не может решаться изолировано от проблемы сохранения технологических и эксплуатационных свойств.

Существующие огнеупорные материалы можно разделить на шесть основных классов в соответствии с их химическим составом: простые вещества, оксиды, карбиды, бориды, нитриды и силициды.

Наибольшими температурами плавления обладают **d**- и **f**-элементы. Среди **p**-элементов к термостойким веществам относятся только бор и углерод. Последний имеет температуру плавления 3500°C. Наиболее представительным классом огнеупоров является класс оксидов. В нем рекорд термостойкости имеет оксид тория  $\text{ThO}_2 - t_{\text{пл}} = 3350^\circ\text{C}$ . Однако наиболее термостойкими соединениями являются карбиды переходных металлов, и среди них наиболее термостоек карбид тантала  $\text{TaC} - t_{\text{пл}} = 3950^\circ\text{C}$ .

Помимо высокой термостойкости бинарные соединения **d**- и **f**-элементов обладают экстремальными физическими свойствами – твердостью, механической прочностью и т.д. Эти соединения находят широкое применение в различных областях техники. Например, нитрид бора является высокотемпературным изолятором, карбид тита-



на – отличный абразив, карбонитрид ниобия обладает сверхпроводящими свойствами и т.д. Эти и другие аналогичные соединения используют для создания материалов, работающих в экстремальных условиях – при высокой температуре и нагрузке, в потоках агрессивных сред, в глубоком вакууме и т.д.

Примером использования материалов в сверхэкстремальных условиях является разработанный еще в СССР ядерный ракетный двигатель РД-0410. В настоящее время ядерную энергодвигательную установку создают в Государственном космическом научно-производственном центре имени М.В.Хруничева, Воронежском конструкторском бюро химической автоматики и Научно-исследовательском и конструкторском институте энерготехники имени Н.А. Доллежала (АО «НИКИЭТ»). В РД-0410 был применен гетерогенный реактор на тепловых нейтронах, замедлителем служил гидрид циркония, отражатели нейтронов – из бериллия, ядерное топливо – материал на основе карбидов урана и вольфрама с обогащением по изотопу  $^{235}\text{U}$  около 80%. Конструкция включала в себя 37 тепловыделяющих сборок, покрытых теплоизоляцией, отделявшей их от замедлителя. Максимально достигнутая температура рабочего тела – 3400°C.

Для синтеза этих материалов используют методы порошковой металлургии. Однако эти традиционные методы малопроизводительны и энергоемки, так как получение в печах качественного продукта – дело весьма непростое, и первое место в этом занимает загрязнение продуктов материалом тигля.

### **3. Химические вещества, обладающие наибольшей термостабильностью и огнеупорностью**

Среди всех известных огнеупорных веществ наиболее широким кругом химических свойств обладают оксиды металлов. Это разнообразие позволяет в широких пределах варьировать методы получения и формы нахождения в технологическом процессе. В табл. 1 представлены индивидуальные оксидные материалы, имеющие температуры плавления выше 1500°C.

Основные исследования в области оксидных огнеупоров могут быть направлены на разработку способов получения конкретных материалов, на основе приведенных в табл. 1 оксидов и оксидных систем.



*Таблица 1*

**Температуры плавления некоторых оксидных соединений [14–16]**

Вещество	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	Вещество	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1565	36,3	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2320	
$\text{SiO}_2$	1610	970	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2335	
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	1725		$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2350	
$\text{CoO}$	1830		$\text{RuO}_2$	2390	
$\text{MnO}$	1842		$\text{Dy}_2\text{O}_3$	2400	
$\text{TiO}_2$	1870	245	$\text{CeO}_2$	2400	
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1870		$\text{Y}_2\text{O}_3$	2430	
$\text{In}_2\text{O}_3$	1910		$\text{Sc}_2\text{O}_3$	2450	1876,3
$\text{NiO}$	1955		$\text{NbO}_2$	2560	
$\text{V}_2\text{O}_5$	1970		$\text{BeO}$	2580	782,0
$\text{ZnO}$	1975		$\text{CaO}$	2630	220,0
$\text{SnO}$	2000		$\text{SrO}$	2650	
$\text{BaO}$	2020		$\text{ZrO}_2$	2706	2058,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050		$\text{HfO}_2$	2780	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	2080		$\text{MgO}$	2825	1372,0
$\text{Am}_2\text{O}_3$	2200		$\text{UO}_2$	2850	960,4
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	2270	13,72	$\text{ThO}_2$	3350	1372,0
$\text{La}_2\text{O}_3$	2280				

Для создания легкого пористого огнеупорного материала, предназначенного, например, для использования в качестве теплоизоляционного материала, можно сформулировать следующие требования к основным его компонентам:

1. Составляющие его компоненты должны обладать по возможности низким атомным весом.

2. Для получения минимальной теплопроводности при высоких температурах и максимальной отражательной способности используе-



мые оксиды должны иметь белый цвет, то есть образующие их химические элементы должны находиться в высших степенях окисления.

3. Оксиды должны обладать максимальной химической стойкостью.

4. Используемые материалы должны, по возможности, иметь низкую стоимость и большую доступность.

5. Используемые оксиды не должны обладать высокой токсичностью и быть не радиоактивными.

На основе вышеизложенного можно выделить следующую группу оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ . Эти оксиды обладают высокой термостойкостью, химической устойчивостью, а также могут использоваться в виде индивидуальных компонентов высокотемпературных термостойких материалов.

На основе данных оксидов могут быть созданы бинарные системы, также обладающие высокой тугоплавкостью:  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2\text{--MgO}$ ;  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ;  $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ .

Существенным недостатком систем, содержащих оксид титана  $\text{TiO}_2$ , является то, что они отличаются глубокими эвтектиками, приводящими к значительному снижению термостойкости. Так, в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  наблюдается эвтектика при  $10,51 \pm 0,03$  масс. %  $\text{TiO}_2$  с температурой плавления  $1550 \pm 4^\circ\text{C}$  [17, 18]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рис. 3.

В системе  $\text{MgO--SiO}_2$  наблюдается 3 эвтектики при температуре  $1543,5^\circ\text{C}$ ,  $1723^\circ\text{C}$  и  $1890^\circ\text{C}$  [19]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рис. 4. В системе  $\text{MgO--TiO}_2$  две эвтектики при содержании 75,5 и 86,1 масс. %  $\text{TiO}_2$ , имеющих температуры плавления  $1605$  и  $1630^\circ\text{C}$  соответственно [20]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рис. 5.

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  является более термостойкой, одна эвтектика находится при  $1705^\circ\text{C}$  и 20 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вторая при  $1840^\circ\text{C}$  и 39,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [21]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рис. 6.

В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  наблюдается 3 эвтектики при  $1994^\circ\text{C}$  и содержании 88,6 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $1991^\circ\text{C}$  и содержании 83,6 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $1996^\circ\text{C}$  и содержании 30,2 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22]. Кроме того, эта система интересна тем, что в ней кроме шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  образуется широкий спектр твердых растворов: как  $\text{MgO}$  в шпинели, так и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шпинели. Кроме того, в системе существует область, в которой образуется непре-



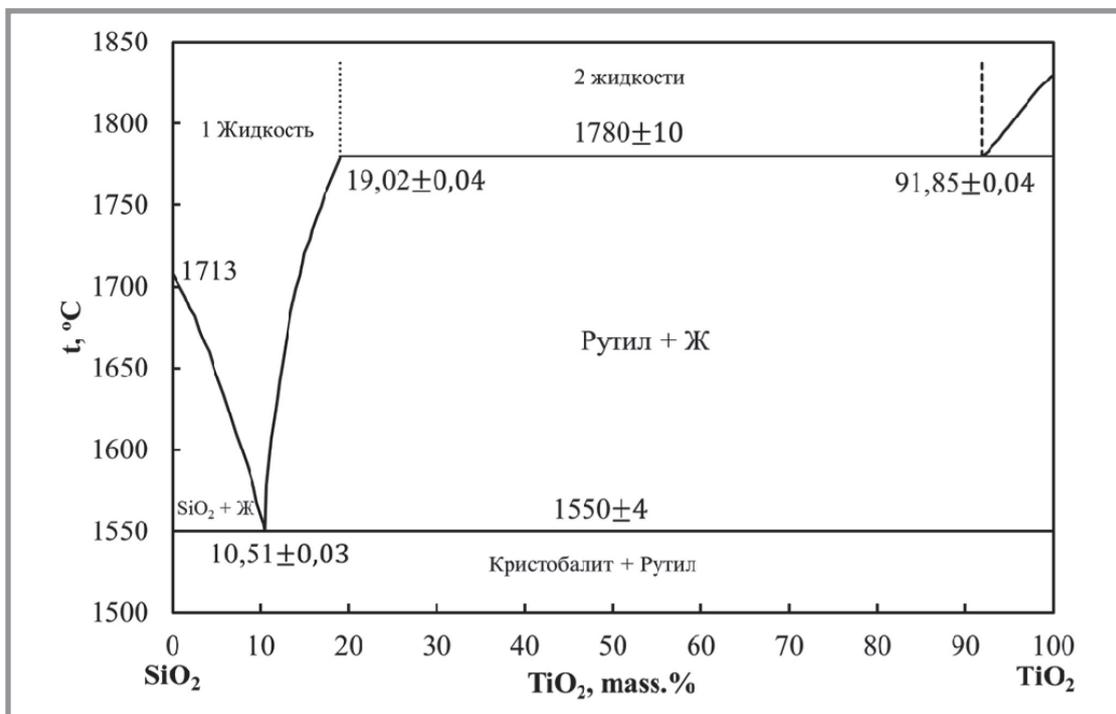


Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  [17, 23]

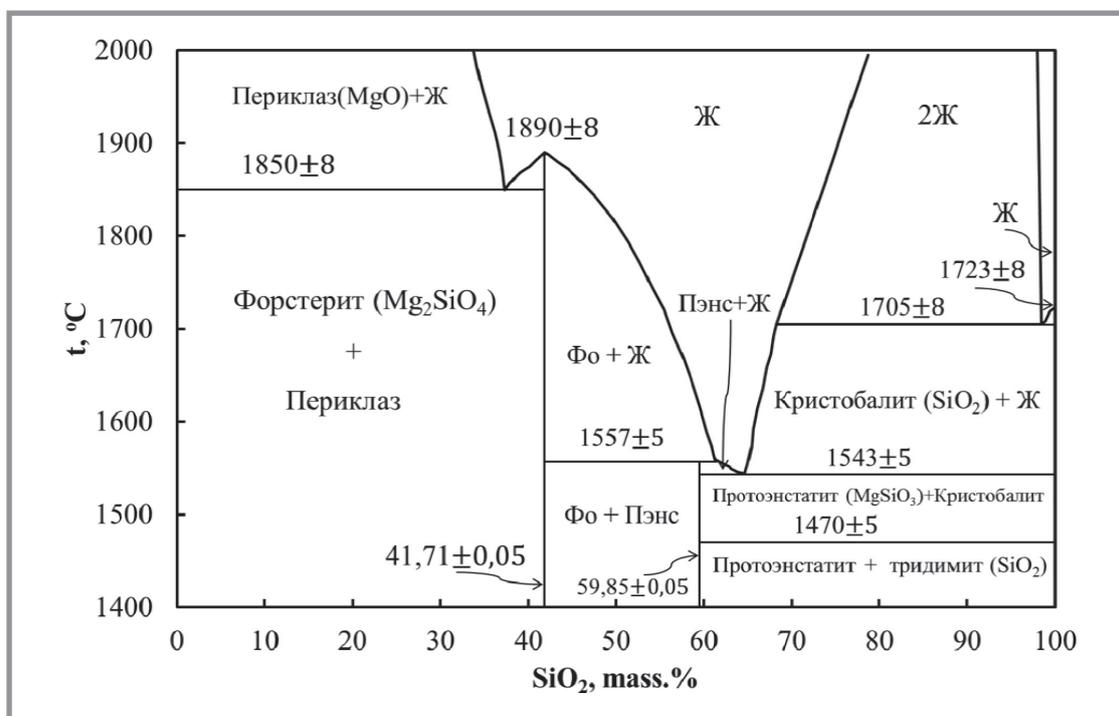


Рис. 4. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  [18]

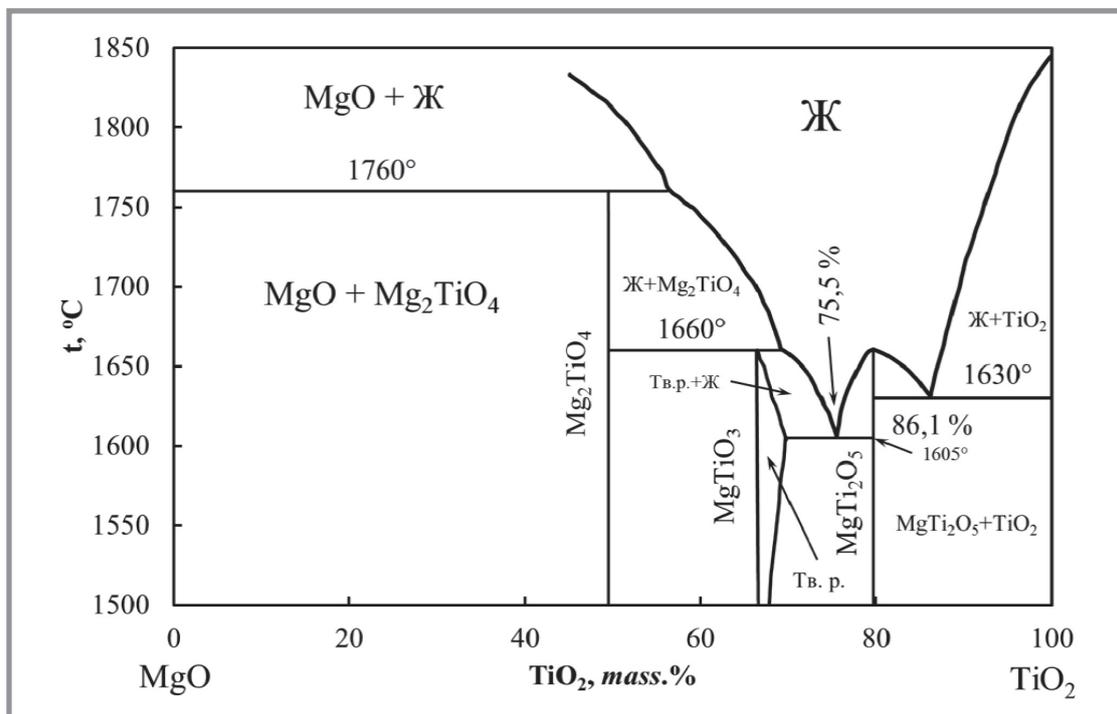


Рис. 5. Диаграмма фазового равновесия системы MgO–TiO<sub>2</sub> [22]

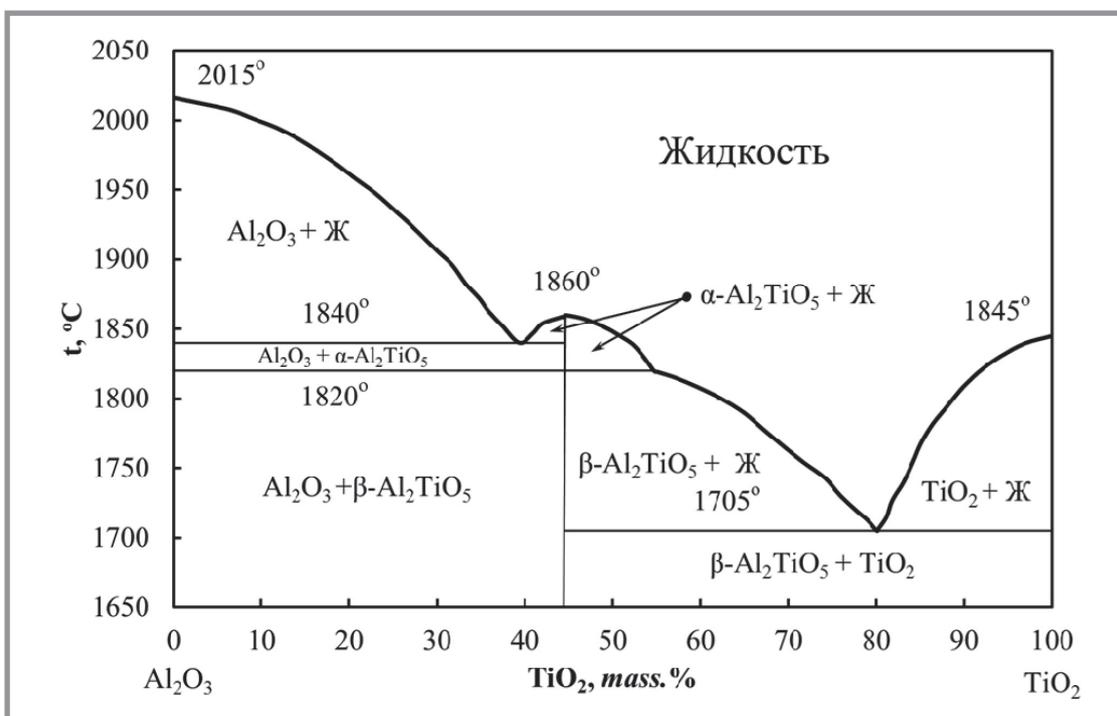


Рис. 6. Диаграмма фазового равновесия системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> [24]

рывный ряд твердых растворов замещения MgO в структуре шпинели. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рис. 7.

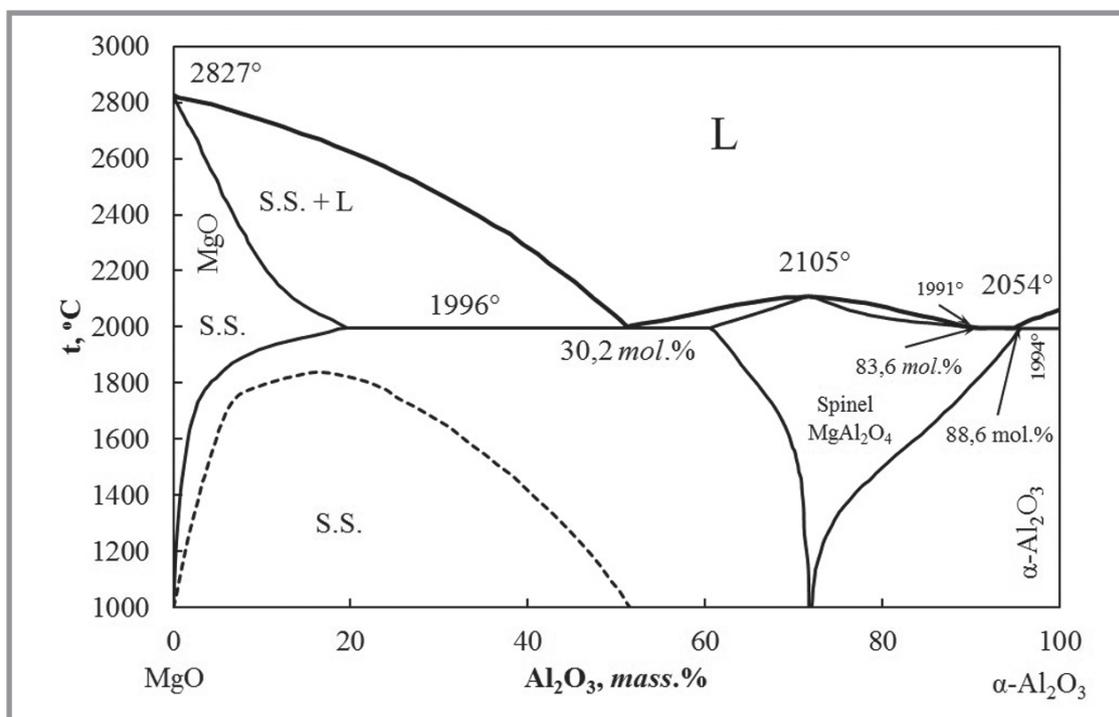


Рис. 7. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$  [25]

Таким образом, наибольший интерес могут представлять системы  $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наибольшей термостойкостью обладает система  $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ : самая низкая эвтектика в ней находится при 88,6 масс. % и температуре плавления 1991°C. Образующаяся в этой системе шпинель обладает еще большей, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термостойкостью и плавится при 2105°C [19, 21, 22]. Хотя данная система и является достаточно распространенной в природе, промышленное производство продуктов на ее основе освоено недостаточно.

Наиболее изученной и освоенной в производстве является система  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ . Согласно диаграмме (рис. 8), построенной методом кривых нагревания и охлаждения [14, 17], в данной системе существует единственное химическое соединение – муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Муллит плавится конгруэнтно при 1934°C. Эвтектика в системе муллита располагается рядом с точкой плавления чистого муллита, а в существенно не равновесных условиях может вообще отсутство-



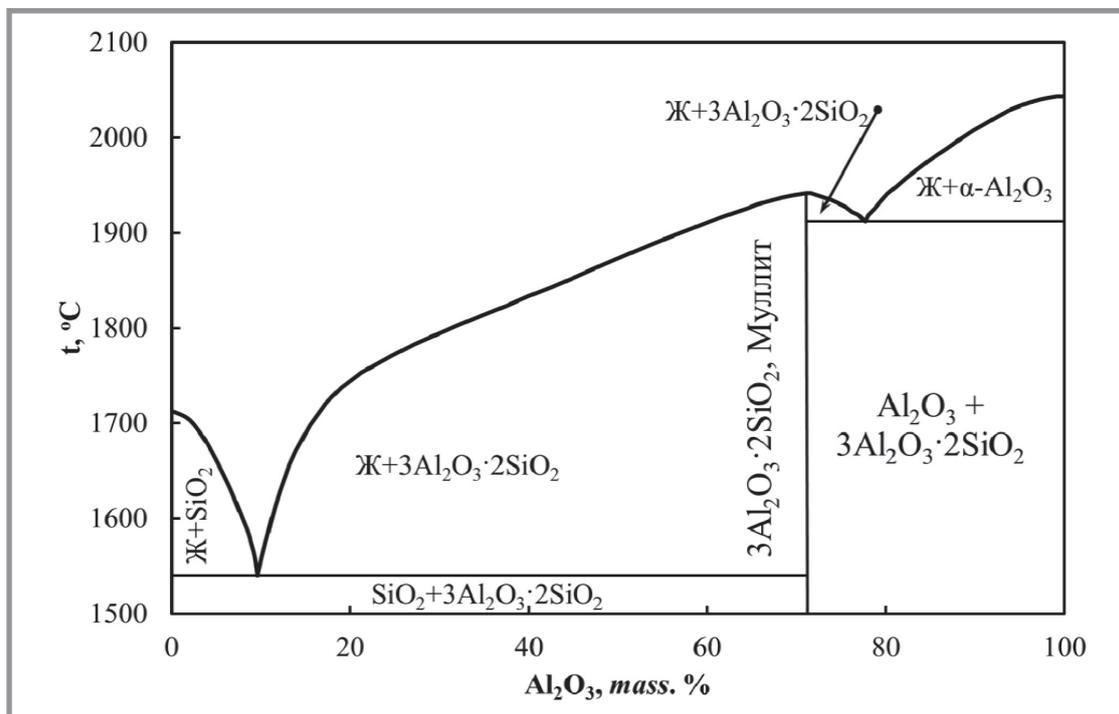


Рис. 8. Диаграмма плоскости в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  [26]

вать [18]. Самая низкоплавкая эвтектика в этой системе находится при 91 масс. %  $\text{SiO}_2$  и соответствует  $1500^\circ\text{C}$ . Таким образом, система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  представляет наибольший интерес и широко освоена в промышленном производстве керамических материалов.

## Заключение

В настоящей работе проведен анализ основных типов пористых термостойких материалов. Проведено сравнение понятий, которые характеризуют поведение материалов при высоких температурах: огнеупорности, термостойкости, теплостойкости, жаростойкости, жаропрочности. Сравнение различных химических веществ, обладающих наибольшей термостабильностью и огнеупорностью, позволило выбрать объекты, в наибольшей степени подходящие для создания соответствующих композиционных материалов. Проведен анализ пористых термостойких неорганических композиционных материалов, физико-химических и механических характеристик различных пористых огнеупорных материалов, выпускаемых промышленно.



**Библиографический список:**

1. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 27–45. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
2. *Кудрявцев П. Г., Фиговский О.Л.* Неорганические термостойкие связующие // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 2. – С. 66–81. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81.
3. *Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л.* Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 1. – С. 37–62. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62.
4. *Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л.* Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 2. – С. 63–85. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85.
5. *Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л.* Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 55–92. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92.
6. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Золь-гель технология пористых композитов. LAP Lambert Academic Publishing, 2015, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 с.
7. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
8. *Жуков А.Д.* Высокопористые материалы: структура и теплоперенос // Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ. – 2014. – 209 с.
9. *Андерсон Д.Н.* Структура металлических катализаторов. – М., Химия, 1978. – 488 с.
10. *Кетов А.А., Иоффе Я.В., Фазлеев М.П.* Способ получения пористых носителей для катализаторов. – АС СССР № 1680305, В 01 J 37/02, 1991.
11. *Кетов А.А., Фазлеев М.П., Кудрявцев П.Г., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б.* Способ получения оксидных катализаторов. – АС СССР № 1615945, 29.12.1988.
12. *Гуляев А.П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1977.
13. *Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990.
14. *Савицкий Е.М., Грибуля В.Б.* Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. – М.: Наука, 1977. – 238 с.
15. *Самсонов Г.В. и др.* Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
16. *Steinits R.* Fundamental of Refractory, Plenum Prees, NY, 1968, p. 155.
17. *Галахов Ф.Я., Арешев М.П., Вавилонова В.Г., Аверьянова В.П.* Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  // Изв. АН СССР. – Неорг. Материалы. – 1974. – Т. 10. – С. 179–180.



18. *DeVries R.C., Roy R., and Osborn E.F.* The System  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, vol. 53, No 9, pp. 525–540.
19. *Huang W.M., Hillert M. and Wang X.Z.* Thermodynamic assessment of the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  system, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 26A, 9, pp. 2293–2310, (1995). DOI: 10.1007/BF02671244.
20. *Jsamu Sh.* Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: The system  $\text{MgO-TiO}_2$ , Journal of Crystal Growth, Vol. 50, 4, 1980, P. 839–851, ISSN 0022-0248, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90146-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(80)90146-3).
21. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов // Двойные системы. – Л.: Наука, 1985. – Вып. 15, Т. 1. – 284 с.
22. *Hallstedt B.* Thermodynamic Assessment of the System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , Journal of the American Ceramic Society, (1992), Vol. 75, 6, 1497–1507. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x.
23. *DeCapitani C., Kirschen M.* A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 62, 23–24, 1998, Pages 3753–3763, doi:10.1016/S0016-7037(98)00319-6.
24. *Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.C., Coutures J.P.* Immiscible silicate liquids in the system  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Eur. J. Mineral., 1999, Vol. 11, 3, p. 427–440.
25. *Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jonsson S., Sundman B. and Taylor J.R.* Phase equilibrium in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . J. Phase Equilib., 1992, vol. 13, No 5, p. 459–475.
26. *Li L., Tang Z.J., Sun W.Y., Wang P.L.* Phase Diagram Prediction of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , System. J. Mater. Sci. Technol., 1999, 15, 05, p. 439–443.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!****ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ****ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

*Кудрявцев П.Г.* Состав и структура пористых термостойких неорганических композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 4. – С. 75–100. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100).

**DEAR COLLEAGUES!****THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G.* Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 75–100. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100). (In Russian).

