

УДК 666.7

*С. М. ЛОГВИНКОВ, И. А. ОСТАПЕНКО, Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Н. С. ЦАПКО, О. Н. БОРИСЕНКО*

## МУЛЛИТ И СОЕДИНЕНИЯ ГРУППЫ СИЛЛИМАНИТА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

Узагальнено накопичені теоретичні та експериментальні данні про сполуки системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Проаналізовано дискусійні питання щодо їх термодинамічної стабільності. Представлені кристалографічні параметри сполук системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Увага матеріалознавців сконцентровано на технологічно важливих аспектах фазоутворення у субсолідусній області системи. Детально розглянуті сполуки групи силіманіту, які в свою чергу є необхідними для синтезу муліту – матеріалу, що має визначальне значення для формування мікроструктури, фазового складу та фізико-хімічних властивостей матеріалів на їх основі. Узагальнені відомості про муліт та сполуки групи силіманіту визначають цілеспрямоване їх застосування для створення нових складів в технології кераміки і вогнетривів.

**Ключові слова:** кераміка, вогнетриви, муліт, силіманіт, андалузит, кіаніт.

Обобщены накопленные теоретические и экспериментальные данные о соединениях системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Проанализированы дискуссионные вопросы их термодинамической стабильности. Представлены кристаллографические параметры соединений системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Внимание материаловедов сконцентрировано на технологически важных аспектах фазообразования в субсоллидусной области системы. Детально рассмотрены соединения группы силлиманита, которые в свою очередь являются необходимыми для синтеза муллита – материала имеющего определяющее значение для формирования микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств материалов на их основе. Обобщенные сведения о муллите и соединениях группы силлиманита определяют целенаправленное их применение для создания новых составов в технологии керамики и огнеупоров.

**Ключевые слова:** керамика, огнеупоры, муллит, силлиманит, андалузит, кианит.

The accumulated theoretical and experimental data on the compounds of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system are generalized. Discussion questions of their thermodynamic stability are analyzed. The crystallographic parameters of the compounds of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system and their optical characteristics are given. The attention of materials scientists is concentrated on technologically important aspects of phase formation in the subsolidus region of the system. Details are given of information on mullite, compounds of the sillimanite group and their natural minerals. The compounds of the sillimanite group – kyanite, andalusite and sillimanite are considered in detail. Kyanite is used for alumina containing unshaped refractories. The use of andalusite is known not only for unshaped refractories, but also for the production of fired products. The use of sillimanite is limited due to the unregulated amount of minerals that make up its composition. The compounds of the sillimanite group, in turn, are necessary for the synthesis of mullite. Mullite is a material that is of decisive importance for the formation of a microstructure, the phase composition and the physicochemical properties of materials based on them. The paper presents theoretical and experimental data that can provide maximum assistance to technologists (to ensure the predictability of properties when creating new materials) when working with the relevant materials. Generalized information on mullite and compounds of the sillimanite group determines their purposeful application to create new compositions of unshaped refractory masses.

**Keywords:** ceramics, refractories, mullite, sillimanite, andalusite, kyanite.

**Введение.** Наиболее востребованной для технологии керамики и огнеупоров была и остается система  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Обусловлено это обстоятельство не только и не столько тем, что к этой системе принадлежат наиболее массово выпускаемые огнеупоры (шамотные) и керамика (фаянс и фарфор различных видов), но и самые современные функциональные и композиционные материалы. В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  существуют четыре соединения: кианит (дистен), андалузит, силлиманит и муллит. Их наличие, как в составе шихты, так и в составе синтезированного материала имеет определяющее значение для формирования микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств.

Именно поэтому вопрос о стабильности этих соединений продолжает дискутироваться материалове-

дами, а диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  не однократно ревизировалась и ее строение продолжает уточняться все более прецизионными методами физико-химического анализа [1 – 10]. При этом доминирует практическая значимость применения соединений группы силлиманита (кианит, андалузит, силлиманит) в современных составах неформованных огнеупорных материалов (мертелях, бетонах, набивных массах, торкрет смесях), там где требуется обеспечить минимальную усадку или максимальную стойкость к растрескиванию в период нагрева до эксплуатационных температур [11 – 14]. В соответствии с обозначенной актуальной проблемой ставилась задача настоящего исследования – обобщить накопленные теоретические и экспериментальные данные о соединениях системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , проанализировать дискуссионные вопро-

сы их термодинамической стабильности и сконцентрировать внимание материаловедов на технологически важных аспектах фазообразования в субсолидусной области системы.

**Анализ состояния вопроса.** При отборе информации из научно-технической литературы использовали ретроспективный и сопоставительный анализ, сравнивая степень схожести данных у различных исследователей и их соответствие теоретическим и экспериментальным воззрениям авторов.

Системный подход к рассмотрению различных аспектов объекта исследований базировался на методе экспертных оценок каждым из соавторов для достижения большей гармонизации разных мнений. При этом не преследовалась цель однозначной трактовки отличающихся теорий и результатов исследований, которые представлены в тексте и в дальнейшем требуют уточнений. В то же время, авторы стремились сосредоточить внимание на теоретических и экспериментальных данных, способных оказать максимальную помощь технологам в работе с соответствующими материалами и обеспечить прогнозируемость свойств при создании новых огнеупоров различных типов.

В первых публикациях диаграммы состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [15] нет упоминаний о муллите. Лишь с 1924 года ситуация кардинально изменилась: на диаграмме состояния при атмосферном давлении стали отмечать только муллит, а соединения группы силлиманита начали считать существующими лишь при высоких давлениях и полиморфными, т.е. имеющими одинаковый химический состав ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), но разное строение кристаллической решетки.

Очень близкие значения параметров кристаллической решетки силлиманита и муллита затрудняли идентификацию последнего рентгенографическим методом анализа.

Структурная аналогия (у муллита лишь параметр «с» вдвое больше, чем у силлиманита) известна давно, например [16]. Лишь усовершенствования рентгенофазового анализа позволили различать эти соединения в синтезируемых материалах [4].

В разное время исследователи указывали на возможность синтеза в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  других соединений, стабильность которых в настоящее время не подтверждена.

В частности, указывалось [1 – 17] на синтез из соосаженных гелей при обжиге 1253 – 1373 К алюмосиликатной шпинели  $\text{Al}_4\text{SiO}_8$  ( $a = 0,7894$  нм,  $\rho = 3,570$  г/см<sup>3</sup>). При 1473 К отмечалось образование из шпинели муллита и корунда, что дало возможность рассчитать [1] стандартные значения изменения эн-

тальпии и энтропию ( $\Delta H_{298}^0 = -4235,7$  кДж/моль,  $S_{298}^0 = 167,44$  Дж/(моль·К)).

Вместе с тем, по данным [18], кристаллохимикам не удалось смоделировать кубическую структуру состава  $\text{A}_2\text{S}$  (здесь и далее используются сокращения: А –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S –  $\text{SiO}_2$ ), т.е. алюмосиликатная шпинель теоретически не может существовать.

Вместе с тем, другие структуры с таким составом возможны и твердые растворы состава  $\text{A}_2\text{S}$ ,  $\text{A}_3\text{S}$  («прагиты») и даже корунд со структурой муллита экспериментально установлены.

Другие соединения, которые также следует отнести к метастабильным – метакаолинит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и метапирофиллит  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ .

Твердые растворы на основе кристобалита для подобных составов могут образовываться в соответствии с расчетной диаграммой [8], а при дегидратации соответствующих кристаллогидратов наиболее вероятно лишь определенная степень структурной упорядоченности.

По этим соображениям метакаолинит предлагают рассматривать [18 – 20] «разрушенным кристаллом», т.к. в его структуре трансляционная симметрия соблюдается только в двух кристаллографических направлениях.

В монографии [21] сообщалось о дискуссии по вопросу существования нового соединения состава  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , называемого зуниитом и получаемого при гидротермальном синтезе (980 – 986 К и 0,5 – 2,5 кбар). Представлены кристаллографические параметры зуниита и его оптические характеристики (табл. 1 и табл. 2). Однако, до настоящего времени нет надежных экспериментальных данных о стабильности зуниита. Считавшийся ранее высокобарической фазой  $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  – пьезотит, по сведениям [1] оказался гидроалюмосиликатом.

С начала 20-го века и еще достаточно длительное время муллит считали не стехиометрическим соединением, полагая, что это «твердый раствор глинозема или других оксидов в  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , который некоторые предпочитают называть керамитом» [22]. Какое соединение растворяется и в каком было не ясно, а термодинамическая стабильность муллита в тепловом контакте с соединениями системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  оставалась не однозначной из-за погрешностей термодинамических данных [8, 17, 21].

Вместе с тем в [1] представлен вариант диаграммы состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , в котором присутствуют (с определенными оговорками) и соединения группы силлиманита и муллита. При этом соединения группы силлиманита представлены в качестве полиморфов, которые в различных температурных

интервалах сосуществуют с полиморфными модификациями кремнезема: до 434 К – кианит и  $\beta$ -кварц; от 434 до 846 К – андалузит и  $\beta$ -кварц; от 846 до 1048 К – андалузит и  $\alpha$ -кварц; от 1048 К и до температуры

1360 К – силлиманит и  $\alpha$ -кварц; при 1360 К – реализуется фазовый распад силлиманита на муллит и  $\alpha$ -кварц.

Таблица 1 – Кристаллографические параметры соединений системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 

Соединения	Кристаллическая система	Пространственная группа	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	Углы, град ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	Объем ячейки
Муллит	Ромбическая		0,7584	0,7693	0,2890	–	168,6
Андалузит	Ромбическая	$V^{12}$	0,7795	0,7900	0,5558	–	342,3
Силлиманит	Ромбическая	$V^{10}_h$ и $C^{9}_{2h}$	0,7482	0,7671	0,5769	–	331,1
Кианит	Триклинная	$C^1_i$	0,7123	0,7848	0,5572	90,1; 101,2; 106,0	293,3
Зуниит	Ромбическая	$C^4_{2v}$	0,7553	0,8273	0,5660	–	353,7

Таблица 2 – Оптические константы

Соединения	$N_g$	$N_m$	$N_p$	$N_g - N_p$	Оптический характер
Муллит	1,654	1,644	1,642	0,012	+
Силлиманит	1,677	1,658	1,655	0,022	+
Андалузит	1,639	1,633	1,629	0,010	–
Кианит	1,729	1,722	1,717	0,012	–
Зуниит	1,641	не установлено	1,625	0,016	не установлено

Попутно в тексте отмечено, что переход силлиманита в муллит имеет топотактический характер, т.к. температура перехода сильно зависит от энергии активации и размера зерен (553 и 942 кДж/моль для тонких и грубых порошков, соответственно) [1]. Также отмечено, что обратный фазовый переход для муллита не характерен из-за высокой энергии активации и неблагоприятных стерических факторов. Кроме того, указывается на наличие фазового перехода в андалузите, который происходит вне поля его термодинамической стабильности (1733 К и 1 атм), что указывает на наличие еще не изученной метастабильной фазы. Все соединения силлиманитовой группы при нагревании переходят в муллит и кристобалит, но характер и температурный интервал превращения индивидуален.

Аномалии микроструктуры и фазовых превращений соединений системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  отмечают все исследователи, например [4, 12, 13, 16, 23 – 30].

Представляется важным указать на сходство отдельных оптических спектров кианита и кварца, корунда, что объясняют возбуждением 2р и 2s электронов кислорода и особой ролью тетраэдра  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в зонной структуре кианита [2].

В андалузите обнаружены структурно неоднородные области и зоны разупорядочения типа смещения двух частей элементарной ячейки на половинное значение параметра «с» кристаллической ячейки [10].

При этом зона неоднородности формируется между слоями, расположенными вдоль кристаллографи-

ческих направлений  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , что обусловлено структурной особенностью – очень малым расстоянием между кислородными позициями вдоль оси «с».

Кроме того, комплексом специальных рентгенографических методов (прецессия и Вейсенберга) в сочетании с электронной микроскопией прямого изображения решетки, – установлены параметры кристаллической решетки силлиманита (нм):  $a = 0,7485$ ;  $b = 0,7670$ ;  $c = 0,5770$  и негомогенность структуры.

Негомогенность обусловлена наличием двух типов взаимопрорастающих доменов – кристаллической сверхструктуры и сегрегации тонких игл, которые ориентированы параллельно оси «с» и статистически развертываются относительно осей «а» и «b».

По характеру образования структурной неоднородности силлиманита сделан вывод [10], что она возникает на основе иной первичной фазы, чем силлиманит, но имеет с ним сходные элементы строения.

В андалузите отмечено [1] скачкообразное изменение в механизме муллитизации при 1653 К, что проявляется в резком росте энергии активации процесса: до 1653 К – 167,36, а выше – 753,12 кДж/моль.

Имеются расхождения в точности значений параметров кристаллических решеток и других расчетных величин в публикациях различных авторов, что несложно видеть при сравнении выше представленных данных по силлиманиту в [10], в таблице 1 и в результатах, представленных сотрудниками специали-

зорованной фирмы «Kyanite Mining Corporation» [11] (табл. 3).

Ранее полагали [21], что при нормальном давлении соединения группы силлиманита не образуются и они считались высокобарическими соединениями. Причиной разложения муллита при высоких давлениях (до кианита при 25,2 кбар) полагали высокое значение объемных изменений при образовании из окси-

дов (+ 7,8 % [21]) и сравнительно малое изменение свободной энергии Гиббса при этом, а также наличие существенной анизотропии в различных кристаллографических направлениях (в интервале 298 – 1078 К ( $5,2; 7,1$  и  $2,4$ ) $\cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> по осям *a*, *b* и *c*, соответственно, [21]) и значительное изменение объема при плавлении (на 10,3 % [17]).

Таблица 3 – Параметры муллита и соединений группы силлиманита

Показатели	Силлиманит	Андалузит	Кианит	Муллит	Источник
Параметры кристаллической решетки (нм):					
<i>a</i>	0,74883	0,77980	0,71262	0,75785	[11]
<i>b</i>	0,76808	0,79031	0,78520	0,76817	[11]
<i>c</i>	0,57774	0,55566	0,55747	0,28864	[11]
$\alpha$	90	90	89,99	90	[11]
$\beta$	90	90	101,11	90	[11]
$\gamma$	90	90	106,03	90	[11]
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,2386	3,1426	2,6640	2,8080	[11]
	3,25	3,21	3,67	3,36	[17]
Расширение при муллитизации (конверсии), об. %	13,30	10,65	23,40	–	[11]
	7,2	3,8	21,3	–	[17]
Изменение объема при синтезе из оксидов	+1,1	+4,4	-10,7	+3,9	[11]
					[17]
Термический коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>	9,9	15,5	9,8	6,2	[17]
Средний показатель светопреломления	1,663	1,634	1,723	1,647	[17]

В настоящее время эта парадигма требует изменения, т.к. экспериментально установлено [5], что механизм синтеза муллита реализуется через предварительное образование силлиманита.

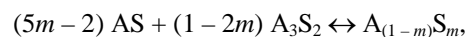
На основе муллита установлена [1, 17] возможность образования твердых растворов с кремнеземом вплоть до состава силлиманита, а с глиноземом – до состава соответствующих прагитов  $A_2S$  (77,2 %  $Al_2O_3$ ),  $A_3S$  (83,6 %  $Al_2O_3$ ) и даже, возможно, до чистого корунда (корунд со структурой муллита).

При реализации различных режимов нагрева в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  возможны условия блокирующие синтез муллита из-за появления расплава при низких температурах в результате образования метастабильной или лабильной эвтектик (с участием  $\alpha$ -кристобалита при 1533 К и около 18 %  $Al_2O_3$ ; с участием  $\alpha$ -кварца при 1373 К и около 35 %  $Al_2O_3$ ). В [1] констатируется, что выше 2100 К система становится небинарной из-за частичного восстановления  $SiO_2$  до  $SiO$  и его испарения.

В кварце  $\alpha$ - $Al_2O_3$  может образовывать лишь очень ограниченные твердые растворы (до 0,1 %

$Al_2O_3$ ), которые со временем склонны к переходу в кристобалит.

Именно ингибирующим влиянием  $Al_2O_3$  на скорость фазового перехода кварц  $\rightarrow$  кристобалит объясняется [1] отсутствие кристобалита в полуокислых огнеупорах. Характер и температура плавления муллита обсуждаются всеми материаловедами, что проанализировано в [7] и представлена обобщающая диаграмма состояния системы  $Al_2O_3 - SiO_2$  на основе взаимосвязи силлиманита, муллита и твердых растворов состава  $A_{(1-m)}S_m$  в эвтектоидно-перитектоидной реакции:



где *m* – стехиометрический коэффициент, взаимосвязанный с параметром твердых растворов.

Отмеченная диаграмма состояния тестировалась на адекватность наиболее известным результатам исследований различных авторов и проверена с позитивным эффектом на модельном эксперименте [29, 30]. Отмеченная реакция обуславливает ветвление процесса взаимодействия в зависимости от значений

параметра  $m$  (менее 0,4; от 0,4 до 0,5; более 0,5), соответственно, вызывает формирование твердых растворов на основе муллита: при низких температурах (1187 – 1660 К) – с кремнеземом, а выше 1660 К – с глиноземом. Поэтому, строго стехиометрический муллит плавится конгруэнтно при 2123 К, а в составах с избытком  $Al_2O_3$  имеется возможность образования твердых растворов и их характер плавления – инконгруэнтный, при более высокой температуре (в частности, при достижении твердым раствором состава  $A_2S$  – около 2143 К). В настоящее время достоверность диаграммы состояния [7] не подвергалась сомнениям в мировом научном сообществе.

**Результаты и обсуждение.** До сих пор в основном обсуждались характеристики строго химических соединений. Однако, муллит для материаловедов представляется всегда в виде желаемого продукта синтеза, т.к. промышленного значения его природное месторождение (остров Мулль, Шотландия) не имеет. Соединения группы силлиманита рассматриваются необходимыми для синтеза муллита исходными ингредиентами, слагающими соответствующие минералы и достаточно широко представленные в разрабатываемых месторождениях. Поэтому, кианит, андалузит и силлиманит чаще называют не соединениями, а минералами группы силлиманита. Кристаллы кианита в месторождениях часто имеют голубовато-синий оттенок и долгое время их отличали от кристаллов дистена, которые имеют коричневатый цвет. Сейчас не делают акцент на различиях этих минералов, т.к. их цвет обусловлен лишь разными примесями, однако, до нашего времени устаревшее название «дистен» еще применяется в странах бывшего СНГ, в частности, в названии «дистенсиллиманитовый концентрат». Теоретический оксидный состав минералов силлиманитовой группы соответствует 62,9 %  $Al_2O_3$  и 37,1 %  $SiO_2$ . Товарные концентраты являются продуктами комплексного обогащения (флотация, магнитная сепарация, термообработка и т.п.) и отличаются по содержанию, как базовых оксидов, так и примесей. Наиболее широкое использование все три минерала группы силлиманита нашли в качестве компонентов неформованных огнеупоров, компенсирующих усадку. Не для всех областей огнеупорного производства возможна взаимозаменяемость этих минералов.

Кианит используют для глиноземсодержащих неформованных огнеупоров (45 – 85 % содержание  $Al_2O_3$ ), типичное содержание в техническом кианите  $Al_2O_3$  лишь около 56 %, а  $SiO_2$  – до 42 %, т.к. характерной примесью является кварц (до 9 %). Лишь в некоторых месторождениях кианита содержание  $A_2O_3$  может быть больше, чем теоретическое из-за сопутст-

вующих примесей корунда в сочетании с диаспором (Якутские – до 72 %, Индийские – до 66,5 % [16]). Другими сопутствующими примесями являются  $TiO_2$  в полиморфной модификации рутила (до 1 – 2 %), оксиды железа и  $FeS_2$  (суммарно до 1 – 3 %),  $P_2O_5$  (< 1 %), прочие оксиды – в следовых количествах. Из-за триклинной структуры кристаллы кианита имеют пластинчатую форму, в направлении длины (ось  $c$ ) имеют твердость по шкале Мооса 5, а в перпендикулярном направлении – 7. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) у очищенного кианита  $2,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  и очень сильно зависит от количества примесного кварца, особенно, вблизи температуры фазового перехода 846 К. Началом муллитизации можно полагать температуру около 1373 К (при 2 сутках изотермической выдержки отмечается [16] муллитизация). В работе [11] указывается, что при 1523 К кианит начинает медленно муллитизироваться, приводятся термические зависимости для степени конверсии и отмечается, что при 1673 К полная конверсия достигается менее чем за 1 час, а изменения объема составляют 17 – 23 об. %.

Максимальную скорость муллитизации кианита отмечали и ранее, например [16], наряду с максимальным поглощением тепла и наибольшими значениями изменения объема (16,3 – 18 %). Вместе с тем, имеются существенные расхождения по характеру муллитизации, отмечаемого в работах [11] и [16].

Пластинчатость в спеченных образцах кианита сохраняется, но в [11] отмечается сохранение частицами муллита и кремнезема ориентировки (в удлинённых формах пластин образцов), как и в исходных частицах кианита. В [16] утверждается, что при конверсии процесс перерождения начинается с поверхности зерен и распространяется вглубь, иглы муллита ориентированы перпендикулярно поверхности зерен и почти параллельны друг другу (параллельность исчезает при высоких температурах). Вместе с тем, в работе [11] указано объемное расширение для крупных частиц кианита: по оси  $c$  – 16,3 %, по оси  $a$  – 35,2 %, по оси  $b$  – 21,6 %, т.е. в перпендикулярных к плоскости направлениях существенно выше, что явно указывает на ориентировку образующихся игл муллита. В продукте обжига преобладающей фазой является муллит, в незначительном количестве присутствуют кристобалит и его аморфизированная фаза (до 10 %), что согласуется с теоретическим выходом муллита и кремнезема при конверсии – около 86 и 14 %, соответственно. Сочетание не термообработанного и термообработанного кианита в составах пластичных и сухих набивных масс, мертелях, торкретмассах, – позволяет не только регулировать усадку при обжиге, но и сни-

жать трещинообразование в процессе начального нагрева или в условиях эксплуатации, при которых температура конверсии не достигается (агрегаты выработки медных сплавов, алюминиевые электролизеры, нефтехимические тепловые агрегаты, реакторы и т.п.). Безусловную роль в повышении низкотемпературной прочности играет морфология удлиненных пластинчатых частиц кианита, его сравнительно низкий ТКЛР. Для малоцементных и бесцементных огнеупорных бетонов важно учитывать зависимость объемных изменений от размера частиц кианита, что требует точной дозировки крупных фракций зернового состава для сохранения определенного уровня расширения. Часто для этой цели применяют тонкомолотый не термообработанный кианит и крупные фракции шамота на его основе, что одновременно способствует повышению высокотемпературной прочности, ударной вязкости, устойчивости к ползучести, термостойкости.

Промышленные месторождения андалузита отличаются повышенной чистотой: суммарное содержание рутила и железосодержащих примесей не превышает 1,5 %, а суммарное содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов – не более 0,8 %. Зерна андалузита имеют размеры от 1,6 до 8 мкм (Франция, Kerphalite и ЮАР, Randalusite [14]), представляя собой отдельный монокристалл или его часть с очень низкой пористостью (< 5 %). В Украине промышленные месторождения андалузита не разведаны. Применение андалузита известно не только для неформованных огнеупоров, но и для изготовления обожженных изделий ответственного назначения, взаимозамену которым обеспечить достаточно сложно, а иногда и не возможно. В отличие от кианита и силлиманита андалузит претерпевает муллитизацию в среднетемпературном интервале 1623 – 1673 К [16] или 1523 – 1723 К [14]. Среднее значение изменения объема при конверсии андалузита по сравнению с кианитом и силлиманитом (табл. 3) сохраняется и у различных концентратов на его основе.

Андалузитовые концентраты при среднем размере зерен < 100 мкм характеризуются общей тенденцией к почти линейному росту расширения ( $\Delta l/l$ ) до 1173 – 1273 К, затем следует уменьшение расширения (минимум около 1523 К) из-за плавления микропримесей, а потом следует стадия дальнейшего роста расширения до 1673–1723 К из-за муллитизации. По сведениям [13], после завершения муллитизации массовое соотношение муллит / аморфная (стеклообразная) фаза приближается к 80 / 20. Не смотря на высокое содержание аморфной фазы, образцы обладают уникальной способностью противостоять крипу (высокотемпературной ползучести) благодаря формиро-

ванию специфической микроструктуры. Как и у кианита, перерождение зерен андалузита начинается с поверхности и распространяется вглубь. При этом растущие игольчатые кристаллы муллита также приобретают ориентацию параллельно друг другу, которая с ростом температуры сохраняется до более высоких значений, чем в кианитовых образцах. В результате каждый поликристалл андалузита образует микрокомпозиционную структуру из параллельных иголок муллита, между которых расположены капиллярные каналы, частично соприкасающиеся и заполненные стеклообразной кремнеземистой фазой. Капиллярные каналы имеют условный диаметр до нескольких микрометров, ориентированы вдоль оси «с» муллита и образуют взаимосвязанную и прочную сетку, выходящую на поверхность из-за «вытеснения» части стеклообразной фазы вследствие объемных изменений на 4,5 % [13, 14]. Именно наличие определенного количества стеклофазы на поверхности зерен обуславливает ползучесть огнеупоров при 1773 К, что следует учитывать в технологической практике и упреждать введением избытка корунда, который способен к реакционному взаимодействию с кремнеземистой аморфной фазой и формированию «вторичного» муллита.

Кроме того, важно учитывать пониженную скорость муллитизации андалузита и ее зависимость от размера зерен, особенно, в интервале температур 1473 – 1623 К. Это обусловлено не только началом плавления примесей, но и реверсом эвтектоидно-перитектоидной реакции, что определяет изменение характера образования твердых растворов и направление соответствующей пограничной кривой на диаграмме состояния  $Al_2O_3 - SiO_2$  [7]. При наличии избытка корунда в андалузитсодержащих составах низкоцементных бетонов и эксплуатации выше 1673 К обеспечивается продолжение конверсии андалузита, образование «вторичного» муллита и, наряду с характерной микроструктурой, обеспечиваются высокие температуры деформации под нагрузкой, устойчивость к ползучести даже при циклических колебаниях температуры 1273 – 1773 К, термостойкость и устойчивость к воздействию  $CO$  [14]. Иглы «вторичного муллита» имеют более высокую вероятность роста в поровое пространство корундовой матрицы, обеспечивая конструкционную прочность конгломерату фаз. Способность сохранять эксплуатационную надежность в восстановительных газовых средах андалузитовым огнеупорам придает малое количество железосодержащих примесей и особенности их распределения при обжиге или при эксплуатации. Такие примеси при обжиге андалузитовых огнеупоров концентрируются в локальных зонах и окрашивают стеклообраз-

ную фазу, виходящую на поверхность зерен и, в конечном итоге, на поверхность изделий. Образующиеся коричневые пятна являются «зарегистрированным товарным знаком» андалузитовых изделий [14], они представлены железистыми алюмосиликатами и на них газовая среда CO оказывает минимальное влияние. Наличие твердых растворов и возможность формирования «вторичного» муллита с увеличением объема обеспечивает дополнительное преимущество, т.к. снижается открытая пористость и возрастает вязкость криптокристаллической по своей сути стеклообразной связи. Именно эти факторы определяют низкую проницаемость для расплавов металлов, шлаков и малую склонность к трещинообразованию, выкрашиванию зерен.

Силлиманит в природных месторождениях достаточно распространен, встречается в форме крупных линз и гнезд в кристаллических сланцах кварцитов, сопутствует минерализованным соединением титана и циркония. В различных месторождениях силлиманит имеет типичные примеси соединений титана и железа. Количество этих примесей может быть значительно, в частности известны, 1,72 TiO<sub>2</sub> и 1,8 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Индия, Ассам) [16]. Менее загрязненные месторождения: Индия (Пипра Рева), Россия (Самотлорское, Кяхтинское), Австрия (Тироль, Лисенс Альп) и др. Сопутствующим минералом для силлиманита может быть кианит и на основе такого сочетания освоен выпуск товарного продукта различных марок и зернистости – дистен-силлиманитовый концентрат (Вольногорский ГОК, Днепропетровская обл.). В таком концентрате не регламентированы количества каждого из минералов и это создает значительные ограничения для применения. В различных марках концентрата регламентируется лишь зерновой и химический состав по содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54 – 57 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7 – 0,8 %), CaO (0,2 – 0,7 %), TiO<sub>2</sub> (0,8 – 1,5 %) и ZrO<sub>2</sub> (до 0,8 %). В отличие от кианита, в структуре которого катион алюминия находится только с координационным числом VI и предполагается наличие стабилизаторов в виде Na<sub>2</sub>O или H<sub>2</sub>O (т.е. допускается, что кианит не является строго полиморфной модификацией), в структуре силлиманита координация катиона алюминия IV и VI (в андалузите V и VI). Это обстоятельство в совокупности с малым содержанием примесей щелочных оксидов (в т.ч. и по сравнению с андалузитом) рассматривается многими исследователями в качестве причины самой высокотемпературной муллитизации, сопровождающейся минимальным эндотермическим эффектом.

Кроме высокой температуры (1773 – 1823 К) для силлиманита характерна внезапная муллитизация с

образованием значительного количества гораздо более мелких кристаллов во всем объеме зерна (табл. 3). Именно эта причина в существенно меньшей востребованности силлиманита огнеупорными предприятиями западных стран. Не способствует востребованности и сочетание в неизвестных пропорциях силлиманита и кианита в дистен-силлиманитовых концентратах Украины. Важность компенсации объемных изменений различных составов неформованных огнеупоров сохраняется от 1373 до 1623 К и поддается плавному регулированию за счет добавок кианита, в более высокотемпературном интервале – за счет андалузита. В то же время, для плотных изделий с небольшим содержанием расплава при 1773 – 1823 К внезапные объемные изменения силлиманита могут оказаться критическими. Указанные обстоятельства ограничивают применение дистен-силлиманитового концентрата Украинского производства и вынуждают отечественные огнеупорные предприятия импортировать товарные продукты на основе кианитовых и андалузитовых минералов.

#### Выводы.

Таким образом, обобщенные сведения о муллите, соединениях группы силлиманита и их природных минералах определяют целенаправленное применение для создания новых составов неформованных огнеупорных масс и изделий ответственного назначения, к которым возрастают требования различных отраслей промышленности.

#### Список литературы

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные щелочные системы / *А. С. Бережной.* – К.: Наукова думка, 1988. – 193 с.
2. *Вишневский В. Н.* Спектральные свойства монокристаллов Al<sub>2</sub>OSiO<sub>4</sub> в области 4 – 24 эВ / *В. Н. Вишневский, Л. Н. Кулик* // Оптика и спектроскопия. – 1998. – № 2. – С.326 – 328.
3. *Гребенцов Р. Г.* Гетерогенные равновесия в силикатных и тугоплавких оксидных системах / *Р. Г. Гребенцов* // Физико-химия силикатов и оксидов: статьи. – Л.: Наука, 1988. – С. 7 – 19.
4. *Eberhard E.* Entmischungen und domanenbau in silimanit (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) / *E. Eberhard, D. Könecke* // *Z. Kristallogr.* – 1988. – No 1-4. – S. 68 – 69.
5. *Бобкова Н. М.* Процессы фазообразования в соосаженных алюмосиликатных шихтах / *Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Н. Ф. Поповская, Е. В. Радион* // *Весті НАН Беларусі: Сер. хім. наук.* – Минск: БГТУ, 1999. – № 2. – С. 118 – 121.
6. *Klug F. J.* Alumina-silica phase diagram in the mullite region / *F. J. Klug, S. Prohazka, R. H. Doremus* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1987. – Vol. 10. – P. 750 – 759.
7. *Логвинков С. М.* Твердофазные реакции обмена в технологии керамики / *С. М. Логвинков.* – Х.: ХНЭУ, 2013. – 248 с.
8. *Risbud S. H.* Calculated thermodynamics data and metastable immiscibility in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // *S. H. Risbud, J. A. Pask* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1977. – Vol. 60, No 9-10. – P. 418 – 424.

9. Pask J. A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system / J. A. Pask // *J. European Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 16. – P. 101 – 108.
10. Hamid Rahman S. HRTEM observation of disorder in andalusite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  / S. Hamid Rahman // *Z. Kristallogr.* – 1987. – No 1-4. – P. 127 – 133.
11. Джемерсон Х. Кианит: минерал для регулирования усадки и роста неформованных высокоглиноземистых огнеупоров / Х. Джемерсон, Г. Б. Диксон, Дж. Дж. Браун // *Новые огнеупоры.* – 2004. – № 4. – С. 124 – 129.
12. Winter J. R. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs / J. R. Winter, S. Ghose // *America Mineral.* – 1979. – Vol. 64. – P. 573 – 586.
13. Idefonce J. P. Mullitization of andalusite in breaks and castables // J. P. Idefonce, V. Gabis, M. Rigaud // UNITECR '97: Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories, Fifth Biennial Worldwide Congress: refractories, a worldwide technology: November 4-7, 1997: New Orleans, Louisiana USA, 1997. – Vol. 2. – P. 899 – 907.
14. Хуберт П. Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах / П. Хуберт // *Новые огнеупоры.* – 2004. – № 4. – С. 130 – 136.
15. Rankin G. A. The ternary system  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // G. A. Rankin, H. E. Mervin // *J. Amer. Sci.* – 1918. – No 4. – P. 301–325.
16. Фреберг А. К. Высокоогнеупорные материалы / А. К. Фреберг, С. В. Бабус. – М.-Л.: Металлургия, 1941. – 269 с.
17. Бережной А. С. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов / А. С. Бережной, Я. Н. Пятак, А. Д. Пономаренко, Н. П. Соболев. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.
18. Грум-Гржимайло О. С. Преобразование каолинита при нагревании // О. С. Грум-Гржимайло // *Новые сырьевые материалы и отходы производства в технологии строительной керамики.* – 1986. – Вып. 58. – С. 23 – 29.
19. Калинина А. М. Особенности превращений двуокси кремния в ходе термических реакций синтетического каолинита / А. М. Калинина // *ЖНХ.* – 1961. – Т. VI, Вып. 9. – С. 2109 – 2118.
20. Калинина А. М. Высокотемпературное превращения синтетического каолинита / А. М. Калинина // *ЖНХ.* – 1963. – Т. VIII, Вып. 12. – С. 2675 – 2684.
21. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
22. Потапенко С. В. Физико-химическое изучение каолинов и глин: распространение огнеупорных глин на территории УССР / С. В. Потапенко, М. Н. Ключников. – М.: ГИГЛ, 1940. – 247 с.
23. Sato T. Crystallization of cristobalite from glass phase in mullite ceramics with excess  $\text{SiO}_2$  composition / [T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* – 1999. – Vol. 107, Iss. 9. – P. 838 – 843.
24. Pan W. Crystallization kinetics of the aluminium silicate glass-fiber / W. Pan, R. T. Li // *Mat. Sci. Eng.* – 1999. – Vol. 271, No 1-2. – P. 298 – 305.
25. Levin E. M. Phase diagrams for ceramists / E. M. Levin, F. Howard, Mc. Murdie // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1956. – P. 140 – 144.
26. Cameron W. E. Mineral phase intermediate in composition between sillimanite and mullite / W. E. Cameron // *IBID.* – 1976. – Vol. 61, No 9-10. – P. 1025 – 1026.
27. Schneider H. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) into 3/2 mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ) / H. Schneider, A. Majdič // *Ceram. Intern.* – 1979. – Vol. 5, No 1. – P. 31 – 41.
28. Wilson H. H. Mullite formation from the sillimanite group minerals / H. H. Wilson // *Bull. Amer. Ceram. Soc.* – 1969. – Vol. 48. – P. 796–797.
29. Логвинков С. М. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / [С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова, В. Н. Шумейко] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2007. – № 1. – С. 34 – 40.
30. Логвинков С. М. Тестирование диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита / [С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова] // *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2007. – № 8. – С. 161 – 172.

## References (transliterated)

1. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye shchelochnyye oksidnyye sistemy* [Multicomponent alkaline oxide systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 193 p.
2. Vishnevskiy V. N., Kulik L. N. *Spektral'nyye svoystva monokristallov  $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$  v oblasti 4 – 24 eV*. [Spectral properties of  $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$  single crystals in the region 4 – 24 eV]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy], 1998, No 2, pp. 326 – 328.
3. Grebenshchikov R. G. *Geterogenyye ravnovesiya v silikatnykh i tugoplavkikh oksidnykh sistemakh*. [Heterogeneous equilibria in silicate and refractory oxide systems]. *Fiziko-khimiya silikatov i oksidov* [Physical chemistry of silicates and oxides] Sankt-Peterburg: Nauka Publ., 1988, pp. 7 – 19.
4. Eberhard E. Könecke D. Entmischungen and domanenbau in silimanit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). *Z. Kristallogr.* 1988, No. 1-4, pp. 68 – 69.
5. Bobkova N. M., Kavrus I. V., Popovskaya N. F., Radion Ye. V. *Protssesy fazoobrazovaniya v soosazhdennykh alyumosilikatnykh shikhtakh* [Processes of phase formation in coprecipitated aluminosilicate charges]. Belorusskiy gosud. tekhnologich. un-t. Vestsi NAN Belarusi: Ser. khim. nauk [Belarusian State Technological University. News of Belarus National Academy of Sciences of: Series of Chemical Sciences]. 1999, No. 2, pp. 118 – 121.
6. Klug F. J., Prohazka S., Doremus R. H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, Vol. 10, pp. 750 – 759.
7. Logvinkov S. M. *Tverdogaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya* [Solid-phase exchange reactions in the ceramics technology: monograph]. Kharkov, Izd. KhNEU Publ., 2013, 248 p.
8. Risbud S. H., Pask J. A. Calculated thermodynamics data and metastable immiscibility in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1977, Vol. 60, No. 9-10, pp. 418 – 424.
9. Pask J. A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. *J. European Ceram. Soc.*, 1996, Vol. 16, pp. 101 – 108.
10. Hamid Rahman S. HRTEM observation of disorder in andalusite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . *Z. Kristallogr.* 1987, No. 1-4, pp. 127 – 133.
11. Dzhemerson Kh., Dikson G. B., Braun Dzh. Dzh. Kianit: mineral dlya regulirovaniya usadki i rosta neformovannykh vysokoglynozemykh ogneuporov [Kyanite: a mineral for regulating the shrinkage and growth of unshaped high-alumina refractories]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2004, No. 4, pp. 124 – 129.
12. Winter J.R., Ghose S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs. *America Mineral.* 1979, Vol. 64, pp. 573 – 586.
13. Idefonce J. P., Gabis V., Rigaud M. Mullitization of andalusite in breaks and castables. *UNITECR'97 Proceedings: New Orleans.* 1997, Vol. 2, pp. 899 – 907.
14. Khubert P. Preimushchestva ispol'zovaniya andaluzita v obozhzhennykh i bezobzhigovykh ogneuporakh [Advantages of using andalusite in fired and non-flammable refractories]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2004, No. 4, pp. 130 – 136.
15. Rankin G. A., Mervin H. E. The ternary system  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . *J. Amer. Sci.*, 1918, No 4, pp. 301 – 325.



16. Freberg A. K., Babus S. V. *Vysokoogneupornyye materialy* [High-refractory materials]. Moscow-Leningrad: Metallurgiya Publ., 1941. 269 p.
17. Berezhnoy A. S., Pitak Ya. N., Ponomarenko A. D., Sobol' N. P. *Fiziko-khimicheskiye sistemy tugoplavkikh, nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical and chemical systems of refractory, nonmetallic and silicate materials]. Kiev, UMK VO Publ., 1992. 172 p.
18. Grum-Grzhimaylo O. S. Preobrazovaniye kaolinita pri nagrevanii. Sbornik "Novyye syr'yevyye materialy i otkhody proizvodstva v tekhnologii stroitel'noy keramiki" [Transformation of kaolinite upon heating. Collection "New raw materials and waste products in the technology of building ceramics"]. Moscow, Gos. nauchn.-issl. in-t stroitel'noy keramiki Publ., 1986, Iss. 58, pp. 23 – 29.
19. Kalinina A. M. Osobnosti prevrashcheniy dvuokisi kremniya v khode termicheskikh reaktsiy sinteticheskogo kaolinita [Specific features of silicon dioxide transformations during thermal reactions of synthetic kaolinite]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1961, Vol. VI, Iss. 9, pp. 2109 – 2118.
20. Kalinina A. M. Vysokotemperaturnoye prevrashcheniya sinteticheskogo kaolinita [High-temperature transformation of synthetic kaolinite]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1963, Vol. VIII, Iss. 12, pp. 2675 – 2684.
21. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
22. Potapenko S. V., Klyushnikov M. N. *Fiziko-khimicheskoye izucheniye kaolinov i glin: rasprostraneniya ogneupornykh glin na territorii USSR* [Physico-chemical radiation of kaolins and clays: the distribution of refractory clays in the territory of the Ukrainian SSR]. Moscow, Gos. izd. geolog. lit. Publ., 1940, 247 p.
23. Sato T., Sawabe Y., Ohya Y., Sugai M., Nakagava Z.-E. Crystallization of cristobalite from glass phase in mullite ceramics with excess SiO<sub>2</sub> composition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, Vol. 107, Iss. 9, pp. 838 – 843.
24. Pan W., Li R. T. Crystallization kinetics of the aluminium silicate glass-fiber. *Mat. science and engin. A-structural mat. properties. Microstructure and processing*. 1999, Vol. 271, No. 1-2, pp. 298 – 305.
25. Levin E. M., Howard F., Murdie Mc. Phase diagrams for ceramists. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, pp. 140 – 144.
26. Cameron W. E. Mineral phase intermediate in composition between sillimanite and mullite. *Ibid*, 1976, Vol. 61, No. 9-10, pp. 1025 – 1026.
27. Schneider H., Majdič A. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) into 3/2 mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) and silica (SiO<sub>2</sub>). *Ceram. Intern.*, 1979, Vol. 5, No. 1, pp. 31 – 41.
28. Wilson H. H. Mullite formation from the sillimanite group minerals. *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, Vol. 48, pp. 796 – 797.
29. Logvinkov S. M., Vernigora N. K., Shabanova G. N., Shumeyko V. N. Problemy neravnoznachnosti usloviy fazoobrazovaniya v shamote [Non-equivalence problems of phase formation conditions in chamotte]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of chemistry and chemical technology]. Dnepropetrovsk, Novaya ideologiya Publ., 2007, № 1, pp. 34 – 40.
30. Logvinkov S. M., Vernigora N. K., Shabanova G. N. Testirovaniye diagrammy sostoyaniya Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> soglasno eksperimental'nym dannym termicheskoy evolyutsii kaolinita [Testing of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> state diagram according to the experimental data of the thermal evolution of kaolinite]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2007, No. 8, pp. 161 – 172.

Поступила (received) 05.12.17

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Муліт та сполуки групи силіманіту в технології кераміки та вогнетривів / С. М. Логвінков, І. А. Остапенко, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, Н. С. Цапко, О. М. Борисенко** // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 39 – 48. – Бібліогр.: 30 назв. – ISSN 2079-0821.

**Муллит и соединения группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров / С. М. Логвинков, И. А. Остапенко, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Н. С. Цапко, О. Н. Борисенко** // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 39 – 48. – Бібліогр.: 30 назв. – ISSN 2079-0821.

**Mullite and compounds of the sillimanite group in ceramics and refractories / S. M. Logvinkov, I. A. Ostapenko, G. N. Shabanova, A. N. Korohodska, N. S. Tsapko, O. N. Borisenko** // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 39 – 48. – Bibliogr.: 30 names. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Логвінков Сергій Михайлович** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, професор кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Логвинков Сергей Михайлович** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, профессор кафедры природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Logvinkov Sergey Mikhailovich** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Senior Researcher, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Professor, Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity, tel.: +38(057)758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Остапенко Игорь Анатольевич** – кандидат технических наук, генеральный директор Товариства з обмеженою відповідальністю «Дружківський вогнетривкий завод», тел.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Остапенко Игорь Анатольевич** – кандидат технических наук, генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Дружковский огнеупорный завод», тел.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Ostapenko Igor Anatolevich** – Candidate of Technical Sciences (PhD), General Director of the Limited Liability Company “Druzhkovsky Refractory Plant”, tel.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanova Galina Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Full Professor, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Professor, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: +38(057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Корогодська Алла Миколаївна** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

**Корогодская Алла Николаевна** – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya @ukr.net

**Korohodska Alla Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Senior Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: +38(057)707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya @ukr.net

**Цапко Наталія Сергіївна** – кандидат технічних наук, доцент, начальник відділу міжнародного співробітництва та науково-технічної інформації Науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», тел.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Цапко Наталия Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент, начальник отдела международного сотрудничества и научно-технической информации Научно-исследовательского учреждения «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», тел.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Tsapko Nataliia Sergeevna** – Candidate of Technical Sciences (PhD), Associate Professor, Head of the Department for International Cooperation and Scientific and Technical Information, Research Institute “Ukrainian Research Institute of Environmental Problems”, tel.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Борисенко Оксана Миколаївна** – кандидат технічних наук, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, старший викладач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua

**Борисенко Оксана Николаевна** – кандидат технических наук, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, старший преподаватель кафедры природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua

**Borisenko Oksana Nikolaevna** – Candidate of Technical Sciences (PhD), Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Senior Lecturer, Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity, tel.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua