

**ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ  
ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»**

**PJSC “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE  
OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”**

**Збірник наукових праць  
ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ  
ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»**

Collection of scientific papers of PJSC  
“THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”

*Заснований у 1927 р.*

№ 117

Харків  
ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»  
2017

У збірнику викладено результати досліджень з розробки та застосування корундових, корундооксидцирконійсилікатних, мулітокремнеземистих, магнезійноуглецевих, мулітокордієритових, цирконійоксидних вогнетривів та вогнетривких бетонів, технічної кераміки та технічних умов на вогнетриви.

Збірник призначений для науковців, аспірантів, студентів, спеціалістів із виготовлення та використання вогнетривів і технічної кераміки, що застосовуються у різних галузях промисловості.

З 2018 р. (з № 118) збірник буде виходити з новою назвою:  
«Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки.  
Збірник наукових праць»  
("Scientific research on refractories and technical ceramics.  
Collection of scientific papers";  
«Научные исследования по огнеупорам и технической керамике.  
Сборник научных трудов»).

***Збірник зареєстровано у Державній реєстраційній службі  
України (свідоцтво про державну реєстрацію  
друкованого засобу масової інформації  
серія КВ № 18232-7032 від 07.09.2011 р.)***

#### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Гол. редактор — канд. техн. наук, с. н. с. *В. В. Мартиненко*,  
заст. гол. редактора — заслужений діяч науки і техніки України,  
д-р техн. наук, с. н. с. *В. В. Примаченко*; відпов. секр. — канд.  
техн. наук *Н. М. Казначеева*; члени редколегії — канд. техн.  
наук, с. н. с. *Л. О. Бабкіна*; д-р техн. наук, проф. *Л. Л. Брагіна*;  
канд. техн. наук, доц. *О. В. Дуніков*; д-р техн. наук *А. М. Коргодська*;  
д-р техн. наук, проф. *Г. В. Лісачук*; д-р техн. наук, проф.  
*Я. М. Пітак*; д-р техн. наук, проф. *М. І. Рищенко*; д-р техн. наук,  
проф. *Г. М. Шабанова*; канд. техн. наук *І. Г. Шулик*.

Затверджено до видання  
Вченою Радою ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»  
(протокол від 05.12.2017 р. № 14)

Збірник наукових праць індексується в наукометричній базі  
Google Scholar.

*Канд. техн. наук В. В. Мартиненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко,  
канд. техн. наук Н. М. Казначеева  
(ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
м. Харків, Україна)*

## **90 років ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»**

ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» було створено 31 жовтня 1927 року. На час створення перед інститутом було поставлено завдання — забезпечити в найкоротші терміни розробку й організацію виробництва вітчизняних вогнетривких матеріалів замість імпортних. Відразу ж після створення інституту було розгорнуто роботи з дослідження сировини України, вивчення умов експлуатації та причин руйнування вогнетривів у службі, розробки відповідних технологічних процесів, методів дослідження сировини і готової продукції. Проведені розробки прискорили створення в країні промисловості вогнетривких матеріалів. Під час Другої світової війни інститутом було організовано виробництво вогнетривів для забезпечення у воєнний час промисловості якісними вогнетривами. Після відновлення роботи інституту в Харкові 1943 року колектив інституту зробив великий внесок у відбудову вогнетривких підприємств України, які було зруйновано під час війни. У наступні роки в інституті було створено нові види вогнетривких матеріалів і способи їх виготовлення. Перелік найбільш вагомих наукових досягнень за 70 років (1927—1997 рр.) викладено в збірнику [1] та доповнено за наступні 15 років (1998—2012 рр.) у роботах [2—5].

За роки діяльності інституту створено та впроваджено цілу низку нових вогнетривів для підприємств металургійної, коксохімічної, скляної, машинобудівної, нафтохімічної, авіаційної, електронної та інших галузей промисловості. Це вогнетриви різного складу: шамотні, муліто-кремнеземні, мулітові, муліто-корундові, магнезіальні, магнезіально-хромітні, хромітно-магнезіальні, форстеритові, динасові, цирконові, цирконійоксидні, хромоксидні, корундо-хромоксидні і корундо-цирконійоксидно-кремнеземні, карбідкремнієві та ін. Велику

увагу інститут завжди приділяв і зараз приділяє технології набивних і бетонних мас, мертєлів, теплоізоляційних (у тому числі волокнистих) виробів широкого асортименту. Розроблено плавлені муліт, корунд, діоксид цирконію та оксид хрому і вогнетриви на їх основі, а також наукові основи і новий спосіб виготовлення великогабаритних вогнетривких виробів — вібролиття, що дозволяє виготовляти унікальні вогнетриви високої якості практично будь-якої ваги та конфігурації з однаковими властивостями по всьому об'єму.

1991 року було реорганізовано структуру інституту, в результаті чого було об'єднано наукову частину та дослідний завод. Це дозволило інституту за своїми розробками організувати виготовлення сучасних високоякісних конкурентоспроможних на світовому ринку вогнетривів і працювати в умовах ринкової економіки на повному госпрозрахунку і самофінансуванні. 1995 року інститут став відкритим акціонерним товариством, а 2011 року — публічним акціонерним товариством. 1998 року інституту присвоєно ім'я видатного вченого, колишнього директора інституту, академіка Національної академії наук України А. С. Бережного<sup>1</sup>.

У різні роки в інституті працювали видатні вчені зі світовими іменами. Багато співробітників інституту стали лауреатами Державних премій і відзначено іншими високими державними нагородами. Вчені інституту зробили вагомий внесок у наукові основи усіх технологічних операцій виробництва вогнетривів (підготовка сировинних матеріалів і формувальних мас, формування виробів напівсухим і пластичним пресуванням, вібролиттям, шлікерним литтям, у тому числі з термопластичних шлікерів, виготовлення складних конструкцій із кераміки і металу шляхом пайки, спікання виробів під час випалу, їх механічна обробка та ін.), у дослідження фазового складу та структури вогнетривів методами петрографічного, диференційно-термічного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, електронномікроскопічного, спектрального аналізів, інфрачервоної спектроскопії та ін., в дослідження з фізичної хімії силікатів, зокрема у вивчення багатокомпонентних систем оксидів. В останні десятиліття в інституті створено й успішно розвивається новий науковий напрямок у технології вогнетривів — структуроутворення у крупнозернистих гранично-концентрованих віброрухливих вогнетривких масах [1—5].

---

<sup>1</sup> Постанова Кабінету Міністрів України від 16.02.1998 р. № 163.

Сьогодні в інституті створюються нові і вдосконалюються раніше розроблені вогнетриви для сучасних технологічних процесів у різних галузях промисловості, переважно з використанням вітчизняних сировинних матеріалів.

За останні 5 років розроблено та освоєно технологію виготовлення реакційно-спечених корундових виробів на сіалоновмісній зв'язці з добавкою феросиліцію, введення якого в оптимальній кількості сприяє повнішому протіканню реакції утворення сіалону, зниженню кількості залишкового кремнію і забезпечує підвищення міцності вогнетривів. Отримані вогнетриви характеризуються низькою пористістю, високими щільністю, міцністю, термостійкістю та стійкістю до розплавів шлаку і металу [6]. Застосування таких вогнетривів рекомендується в отворах чавунних льоток, у футерівці чавуновозних ковшів, для захисту вуглецевої футерівки від поперемінного впливу рідких розплавів чавуну та шлаку, а також газового середовища в горні доменних печей та в інших агрегатах на контакт з розплавами шлаку і металу за температур до 1600 °С. Освоєно технологію виготовлення карбідкремнієвих вогнетривів на глинозёмовмісній зв'язці з використанням ефективних добавок, які дозволили знизити енерговитрати під час виробництва вогнетривів [7].

Триває вдосконалення раніше розробленої технології безцементних обпалених вогнетривкових пробок муліто-корундового, муліто-корундо-шпінельного, корундо-шпінельного та корундо-шпінельно-хромоксидного складів зі спрямованими продувними каналами для донної продувки металу в сталерозливних ковшах. Пробки, що виготовляє інститут, є більш надійними в експлуатації, ніж цементовмісні. Останнім часом створено пробки корундового складу з добавкою гексаалюмінату кальцію, що дозволило підвищити їх металостійкість [8].

Тривають роботи за розробленими раніше корундо-цирконій-оксидно-кремнеземними тиглями для вакуумної індукційної плавки жароміцних сплавів. Проведено випробування вібролитих корундо-цирконійоксидно-кремнеземних тиглів місткістю 90—120 кг розплав під час вакуумної індукційної плавки корозійностійких сплавів на нікелевій і кобальтовій основі. Установлено, що тиглі успішно конкурують з тиглями зарубіжного виробництва за кількістю проведених плавок, хімічною стійкістю та надійністю в експлуатації [9, 10].

Доопрацьовано технологію вібролитих тиглів з  $ZrO_2$ , стабілізованого  $CaO$ , з використанням нових, більш ефективних розріджуючих добавок, що забезпечують подальше зниження

вологості формувальної маси. Істотною перевагою цих тиглів є поєднання таких важливих для індукційної плавки властивостей, як висока вогнетривкість, що перевищує 2200 °С, щільність і міцність, які забезпечують високу хімічну і корозійну стійкість тиглів, а також високу чистоту (не менше 99,99 %) виробленої платини і металів платинової групи [11, 12].

Розроблено і виготовляються нові неформовані вогнетривкі матеріали: низькоцементні карбідкремнієвий бетон [13] і корундо-карбідкремнієвий бетон з добавкою шламу нормального електроплавленого корунду [14, 15] для футерування агрегатів, що працюють в екстремальних умовах — із дією високих температур, хімічних агресивних середовищ, відновлювального середовища (наприклад, плавильних печей, топків котлів, міксерів, ліній розливу та ін.); сухі корундові суміші з попередньо синтезованим і реакційно-спеченим гексаалюмінатом кальцію [16, 17], що характеризуються підвищеною стійкістю до дії шлакових і металевих розплавів, які призначені для футерування індукційних тигельних печей з температурою металу, що виплавляється, понад 1650 °С. Для футерівки днища сталерозливних ковшів удосконалено низькоцементні глиноземошпінельні вібраційні бетонні суміші, що забезпечує отримання бетонів достатньо високої міцності та зменшеного шлакопроникнення [18, 19]. Дороблено та випускаються з поліпшеними властивостями традиційні бетонні суміші шамотного складу — щільні [20] і теплоізоляційні [21]. Розроблено низькоцементний корундовий хромовмісний бетон з добавкою реактивного бімодального глинозему [22, 23] з температурою служби до 1850 °С для робочого шару футерівки реакторів виробництва технічного вуглецю.

Розроблено технологію високовогнетривкої особливощільної корундової кераміки з використанням нового виду глинозему (високоуцільнюваний понадтонкодисперсний з низьким вмістом домішок) без добавок [24] та зі спеціальними добавками [25, 26]. Застосування цього виду глинозему дозволяє отримувати після випалу за зниженої температури корундову кераміку із вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  понад 99,8 % з нульовою відкритою пористістю. Особливощільні корундові вироби з нового виду глинозему використовуються практично в усіх галузях промисловості та виготовляються у вигляді чохлів, труб, тиглів, склянок, а також у вигляді ступок і маточок для подрібнення проб різних матеріалів, ядер для виробництва цегли, сопел, пластин та інших виробів для служби за температури до 1850 °С. Поліпшено властивості шамотнокордієритових виробів, що виготовлені методом

напівсухого пресування [27] та вібролиттям [28], для застосування як високотермостійкі вогнеприпаси, електроізоляційна кераміка та інше за температури до 1350 °С.

Удосконалено раніше розроблену технологію воластонітових мікропористих легковагих виробів. На підставі результатів детальних досліджень процесів фазоутворення у цих виробках під час їх термообробки та їх мікроструктури науково обґрунтовано температуру випалу виробів [29], досліджено фізико-механічні та теплофізичні властивості воластонітових легковагих виробів, встановлено взаємозв'язок мікропористої структури легковагих виробів та їх теплопровідності [30]. Із застосуванням теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень вивчено процеси, що відбуваються в сполучній частині раніше розроблених легковагих бетонів з мікропористим анортитовим заповнювачем [31, 32]. Це дозволило науково обґрунтувати режими виведення на робочу температуру теплових агрегатів з невиваленими теплоізоляційними футерівками із цих бетонів.

Досліджено властивості набивної маси з  $ZrO_2$ , стабілізованого  $Y_2O_3$ , після служби в реакторі виробництва технічного вуглецю [33]. Розроблено нові плавлені матеріали з  $ZrO_2$ , стабілізованого комбінованою добавкою з  $CaO$  і  $MgO$ . Виконано хімічні, петрографічні, рентгенофазові та електронномікроскопічні дослідження та визначено основні властивості отриманих плавлених матеріалів у зіставленні з плавленим  $ZrO_2$ , стабілізованим тільки  $CaO$  або  $MgO$  [34]. Встановлено, що матеріали всіх складів мають низьке водопоглинання (0,3—0,5 %), характеризуються рівномірною структурою, сталістю хімічного складу. Вивчено вплив виду плавленого стабілізованого комбінованою добавкою  $ZrO_2$  і кількості моноклінного  $ZrO_2$  на сформованість цирконійоксидних мас на фосфатній зв'язці та властивості вогнетривів з них, в результаті чого розроблено набивну масу, що призначена для робочого шару футерівки камери горіння реакторів виробництва техвуглецю і реакторів піролізу вуглеводнів з температурою технологічних процесів до 2400 °С [35, 36]. З набивної маси на одному з підприємств виготовлено невивалені вироби. 2015 року їх встановлено у високотемпературну зону реактора виробництва технічного вуглецю, і вони продовжують експлуатуватися. Розроблено методик визначення кількості та хімічного складу склофази хімічним методом у цирконійоксидних масах на фосфатній зв'язці [37].

Продовжено доопрацювання технологій вогнетривів для футерівки басейну, верхньої будови і фідерів скловарних печей

установок виробництва текстильного скловолокна. Розроблено хромоксидні з добавкою  $ZrO_2$  середньощільні вогнетриви для використання їх як нижні щільні блоки під час виробництва скловолокна з безлужного алюмоборосилікатного скла «Е» [38—40]. Проведено дослідження з виготовлення хромоксидного плавленого зернистого матеріалу та його застосування для виробництва хромоксидних вогнетривів [41]. Удосконалено зерновий і речовинний склади корундо-цирконійоксидно-кремнеземних і корундо-хромоксидно-цирконійоксидно-кремнеземних вогнетривів, що дозволило підвищити їх корозійну стійкість до впливу агресивних розплавів стекол «Е», «С» і базальту [42]. Застосування розроблених вогнетривів дозволяє забезпечити високу стійкість різних зон футерівки скловарних печей, що зазнають інтенсивного впливу компонентів скляної шихти і скломаси, та продовжити кампанію скловарних печей загалом [43]. Вогнетриви нового складу для скловарних печей виробництва скловолокна поставляються на підприємства Республіки Білорусь і Росії.

Удосконалено технології пресованих виробів із діоксиду цирконію. Досліджено пресованість мас із стабілізованого  $CaO$  і плавленого моноклінного  $ZrO_2$  [44]. Встановлено оптимальні вологість формувальних мас і тиск пресування, щоб забезпечити отримання свіжосформованих зразків з підвищеною уявною щільністю та поліпшеними фізико-механічними показниками обпалених виробів. Вогнетриви, що виготовляються інститутом з використанням отриманих результатів досліджень, характеризуються більш високими показниками властивостей порівняно з тими, що раніше вироблялися. Вони успішно експлуатуються за температур 2000—2100 °С в установках вироблення особливо чистого кварцового скла.

Чинна в інституті система управління відповідає вимогам стандарту ISO 9001: 2015. Як головна організація зі стандартизації вогнетривів, як Технічний комітет ТК-7 «Вогнетриви» і головна організація з метрології вогнетривких виробництв України інститут проводить велику роботу зі стандартизації вогнетривів, з гармонізації вітчизняних стандартів з міжнародними [45], з розробки та узгодження технічних умов на вогнетривку продукцію [46—48], атестації заводського випробувального обладнання та перевірки засобів вимірювання, стандартних зразків [49, 50], з атестації вимірювальних лабораторій вогнетривких підприємств України [51], доопрацювання і перегляду методик випробувань вогнетривів і технічної кераміки [52]. Створений



в інституті на базі науково-випробувальних лабораторій Випробувальний центр для визначення властивостей вогнетривів і вогнетривкої сировини акредитовано Національним агентством з акредитації України відповідно до вимог ДСТУ ISO/IEC 17025-2006.

В інституті працює аспірантура з підготовки кадрів вищої кваліфікації. За роки роботи інституту в умовах ринкової економіки захищено одну докторську дисертацію і 13 кандидатських.

ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» від заснування підтримує тісні зв'язки в науковій та педагогічній діяльності з кафедрою технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «Харківський політехнічний інститут». 1987 року спільним наказом Міністерства вищої і середньої освіти УРСР і Міністерства чорної металургії СРСР від 20.01.1987 № 75/16 на базі нашого інституту створено філію кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ». Інститут співпрацює з багатьма науковими і навчальними установами України, а також ближнього і дальнього зарубіжжя. Це, зокрема, такі установи, як ДП «УХІН», ДП «УкрНТЦ «Енергосталь», ДУ ДНДПІ Основної хімії, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Інститут монокристалів НАН України, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», НУ «Львівська політехніка», ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Національна металургійна академія України, ДУ «Інститут патології хребта та суглобів ім. проф. М. І. Ситенка АМН України», Білоруський національний технічний університет (РБ), Уральський Федеральний університет імені Єльцина (РФ), НДТУ «МІСіС» (РФ), Інститут кераміки і будівельних матеріалів (Польща), Технічний університет «Фрайберзька гірнична академія» (Фрайберг, Німеччина), Німецький інститут вогнетривких матеріалів і кераміки (Бонн, Німеччина), Рейнсько-Вестфальський технічний університет (Аахен, Німеччина), Вуханський університет науки і технології (Китай), Університет в Женьжоу (Китай), Лоянський науково-дослідний інститут вогнетривів (Китай), Хенанський університет науки і технологій (Китай), Іранський університет науки і технології (Іран) та інші.

Інститут щорічно проводить міжнародні науково-технічні конференції з технології та застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості. Співробітники інституту також

беруть участь у міжнародних конференціях, симпозиумах, колоквиумах і виставках, які проводяться як в Україні, так і за кордоном (США, Японія, Китай, Німеччина, Польща, Чехія, РФ та ін.).

Результати досліджень публікуються в наукових журналах України, Німеччини, США, РФ та Китаю, а також у щорічному збірнику наукових праць інституту, який є фаховим виданням. Новизну досліджень захищено патентами України. Директор інституту Мартиненко В. В. є членом редколегії журналів «Refractories worldforum» (Німеччина), «China's Refractories» (Китай), «Новые огнеупоры» (РФ), є членом Американського керамічного товариства.

Колектив ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», відзначаючи своє 90-річчя, з упевненістю дивиться в майбутнє. Запорукою цього є створені колективом високий науковий потенціал і надійна матеріальна база інституту.

### Бібліографічний список

1. Научные исследования по технологии и службе огнеупоров. К 70-летию Украинского научно-исследовательского института огнеупоров : сб. науч. тр. X. : Каравелла, 1997. 296 с.

2. ВАТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А. С. Бережного» — 75 років / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, С. І. Рищенко [та ін.]. X. : Прапор, 2002. 272 с.

3. Семьдесят пять лет ОАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. X. : Каравела, 2002. № 102. С. 3—10.

4. Восемьдесят лет ОАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Дергапуцкая // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. X. : Каравела, 2007. № 107. С. 3—9.

5. Восемьдесят пять лет ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Н. М. Казначеева // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 3—13.

6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K. Influence research of ferrosilicon addition amount on sialon synthesis and properties of sialon bond corundum refractories. *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories «UNITECR 2015», 14th Biennial Worldwide Congress*, Vienna, Austria, 15—18 Sept. 2015. USB-stick, P 037, ABS00208.pdf. urn:nbn:de:101:1-201506294612.

7. Исследование влияния количества добавки микрокремнезема на свойства карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 48—54.

8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Zolotukhina L. N., Kovalyov A. B. Influence researches of fused calcium hexaluminate amount on metal corrosion resistance of alumina refractories // *China's Refractories*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 1—6.

9. Сопоставительные испытания корундопериклазовых и корундооксидцирконий-силикатных тиглей в службе при индукционной вакуумной плавке коррозионнстойких сплавов / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2014. № 114. С. 3—8.

10. Сопоставительные испытания корундооксидцирконийсиликатных, мулитокорундовых, корундошпинельных тиглей в службе при плавке жаропрочных никелевых сплавов / И. Г. Шулик, С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 26—31.

11. Исследование структурно-реологических свойств вибролитых зернистых масс из  $ZrO_2$ , стабилизированного CaO, в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, П. А. Куценко, О. М. Семененко, Д. А. Шишковский // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 3—13.

12. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Kushchenko P. A., Shyshkovskiy D. A. Influence of dispersants type and amount on the structure rheological properties of vibrocast grain mixes from CaO-stabilized  $ZrO_2$ . *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories "UNITECR 2015", 14th Biennial Worldwide Congress*, Vienna, Austria, 15—18 Sept. 2015. USB-stick, P 037, ABS00053.pdf. urn:nbn:de:101:1-201506294612.

13. Исследование влияния вещественного состава на свойства низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси и образцов из нее / В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, Л. К. Савина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 43—53.

14. Исследование микроструктуры в суспензиях из дисперсных материалов, содержащихся в шихте низкоцементных корундокарбидкремниевых бетонов с добавкой шлама нормального электроплавленного корунда / В. В. Примаченко, Э. Л. Карякина, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 54—67.

15. Исследование влияния количества добавки шлама нормального электроплавленного корунда на свойства низкоцементного корундокарбидкремниевое бетона и образцов из него / В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, Л. К. Савина [и др.] // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2016. № 6. С. 43—49.

16. Зависимость шлакоустойчивости образцов из сухой корундовой смеси от вида добавки гексаалюмината кальция / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 100—106.

17. Процессы образования реакционноспеченного гексаалюмината кальция из оксида алюминия и алюминатов кальция в образцах из сухой корундовой смеси / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 121—131.

18. Исследование влияния количества нормального электрокорунда на свойства низкоцементной глиноземшпинельной вибрационной бетонной смеси и образ-

цов из нее / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 113—120.

19. Исследование влияния вида гидравлического вяжущего на свойства низкоцементной глиноземошипильной вибрационной бетонной смеси и образцов из нее / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2014. № 114. С. 26—34.

20. Изучение влияния глиноземистых цементов разных производителей на свойства шамотной бетонной смеси и образцов из нее / Л. А. Бабкина, Л. Н. Солющенко, Э. Л. Карякина [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2014. № 114. С. 67—75.

21. Исследование влияния вида и количества высокоглиноземистого цемента на свойства теплоизоляционных бетонов на основе шамотного легковесного заполнителя / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Н. М. Казначеева [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 94—99.

22. Зависимость свойств изделий, изготавливаемых методом вибролитья, из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы от вида и количества добавки активного глинозема / И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Велик // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 10—12.

23. Исследование прессуемости низкоцементной хромсодержащей бетонной массы в зависимости от ее влажности и давления при полусухом прессовании / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко [и др.] // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 13—14.

24. Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов особоплотной корундовой керамики / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, П. П. Криворучко [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 46—55.

25. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Ю. Е. Мишневa [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 98—109.

26. Исследования по применению новых сырьевых материалов в технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики / К. И. Кущенко, Ю. Е. Мишневa, Ю. А. Крахмаль, Э. Л. Карякина // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 21—22.

27. Влияние количества кордиеритсодержащего шамота на свойства шамотнокордиеритовых изделий / П. П. Криворучко, И. Ю. Костырко, Н. М. Казначеева [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2012. № 112. С. 73—78.

28. Исследование влияния вида и количества разжижающих добавок на растекаемость вибролитых шамотнокордиеритовых масс / В. В. Примаченко, В. В. Мар-

тыненко, П. П. Криворучко, И. Ю. Костырко, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 58—64.

29. Фазообразование в волластонитовых легковесных изделиях при их обжиге / В. В. Примаченко, Ю. А. Крахмаль, Н. М. Казначеева [и др.] // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: междунар. науч.-техн. конф., 28—29 апр. 2015 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Оригинал, 2015. С. 4—5.

30. Исследование физико-механических и теплофизических свойств волластонитовых легковесных изделий и их фазового состава и структуры / В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева, Ю. А. Крахмаль, Э. Л. Карякина // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2012. № 1. С. 95—98.

31. Дослідження фазоутворення в анортитових теплоізоляційних бетонах, що призначені для печей з вуглецьвмісним середовищем / В. В. Мартиненко, Н. М. Казначеева, Я. М. Пітак [та ін.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 68—85.

32. Процессы фазообразования в теплоизоляционном бетоне на микропористом анортитовом заполнителе / В. В. Мартыненко, Н. М. Казначеева, Ю. А. Крахмаль [и др.] // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 17—18.

33. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. V., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of  $Y_2O_3$ -stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, 10—13 Sept., 2013, Victoria, Canada, pp. 1217—1222.

34. Исследование состава и структуры плавленного диоксида циркония, стабилизированного СаО или MgO, а также комбинированной добавкой, состоящей из СаО и MgO / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 3—15.

35. Влияние вида плавленного стабилизированного и количества моноклинного диоксида циркония на формуемость набивных диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства образцов из них / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 32—42.

36. Розробка ефективної високовогнетривкої набивної маси із діоксиду цирконію, стабілізованого комбінованою добавкою СаО та MgO, для футерівки високотемпературних агрегатів / В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Д. О. Шишковський [та ін.] // *Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : III Всеукраїнська науково-технічна конференція*, Львів, НУ «Львівська політехніка», 05—08 верес. 2016 р. : тези доповідей. Львів : Растр-7, 2016. С. 66—68.

37. Изучение количества и химического состава стеклофазы образцов набивной массы из стабилизированного диоксида циркония на фосфатной связке после их термообработки / Д. А. Шишковский // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 14—16.

38. Исследования по применению плавленного оксида хрома при изготовлении хромоксидных и хромосодержащих с добавкой диоксида циркония огнеупоров /

В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2014. № 114. С. 9—17.

39. Влияние влажности и давления прессования на прессуемость хромосидных масс / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 30—36.

40. Исследование коррозионной стойкости хромосидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров к расплаву стекла «Е» / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишнева [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 3—10.

41. Исследования по изготовлению хромосидного плавяного зернистого материала и определение его свойств / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 38—45.

42. Исследование влияния добавки пигментного оксида хрома на свойства корундохромосидцирконийсиликатных огнеупоров с массовой долей 15 % и 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Ю. Е. Мишнева, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 3—4.

43. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Pryvalova N. G., Karyakina E. L., Synyukova O. I. Research of Refractories after 88 Months Campaign in the E-Glass Fiber Production Furnace Lining. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, 10—13 Sept., 2013, Victoria, Canada, pp. 1249—1254.

44. Исследование прессуемости масс из стабилизированного диоксида циркония в зависимости от их влажности и давления прессования / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Д. А. Шишковский, Л. В. Белик // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 16—22.

45. Работа ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» по гармонизации национальных стандартов на методы химического анализа магнезиальных и доломитовых огнеупоров с международными стандартами, выполненная в 2011 году / Ю. А. Спиринов, В. С. Шаповалов, Н. Н. Кончинко [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 291—296.

46. Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к действующим техническим условиям на огнеупорную продукцию в 2014 году / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. В. Беляева [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 184—187.

47. Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к действующим техническим условиям на огнеупорную продукцию в 2015 году / Л. В. Беляева, И. Ю. Костырко, Т. Ф. Пахомова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 153—156.

48. Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к ТУ на огнеупоры в 2016 году / Л. В. Беляева, И. Ю. Ко-

стырко, Т. Ф. Пахомова // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2017 г., г. Харьков : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 53—55.

49. Дослідження стабільності метрологічних характеристик стандартних зразків складу динасу ДСЗУ 083.1-96 та шамоту ДСЗУ 083.2-96 і прогнозування терміну їх придатності / В. В. Мартиненко, В. В. Варганов, Н. М. Кончинко, О. О. Бондаренко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 177—183.

50. Исследование стабильности метрологических характеристик стандартных образцов открытой пористости при продлении их срока действия / Л. В. Беляева, Т. П. Литвиненко, А. С. Коршенко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 261—266.

51. *Беляева Л. В.* Аттестация измерительных лабораторий огнеупорных предприятий Украины ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в 2013 году / Л. В. Беляева, Т. П. Литвиненко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2014. № 114. С. 170—173.

52. Доработка и пересмотр методик испытаний огнеупоров и технической керамики ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в 2012 году / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, А. В. Дуников [и др.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 251—260.

## References (transliterated)

1. *Nauchnyye issledovaniya po tekhnologii i sluzhbe ogneuporov. K 70-letiyu Ukrainskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ogneuporov* : Sb. nauch. tr. [Scientific research on technology and service of refractories. To the 70th anniversary of the Ukrainian Research Institute of Refractories. Coll. Sci. Proc.] Kharkov: Karavella Publ., 1997. 296 p. (in Russian).

2. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Rishchenko S. I. et. al. *VAT "Ukrayin'skyy naukovo-doslidnyy instytut vohnetryviv imeni A. S. Berezhnogo" — 75 roktiv* [OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy” — 75 years]. Kharkov: Prapor Publ., 2002. 272 p. (in Ukrainian).

3. Primachenko V. V., Martynenko V. V. *Sem'desyat pyat' let OAO "Ukrainskiy nauchno-issledovatel'skiy institut ogneuporov imeni A. S. Berezhnogo"* [Seventy five years of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavella Publ., 2002, no. 102, pp. 3—10 (in Russian).

4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Dierghaputskaya L. A. *Vosem'desyat let OAO "Ukrainskiy nauchno-issledovatel'skiy institut ogneuporov imeni A. S. Berezhnogo"* [Eighty years of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavella Publ., 2007, no. 107, pp. 3—9 (in Russian).

5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kaznacheeva N. M. *Vosem'desyat pyat' let PAO "UKRAINSKIY NAUCHNO-ISSLEDOVATEL'SKIY INSTITUT*

OGNEUPOROV IMENI A. S. BEREZHNOGO” [Eighty five years of PJSC “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov : PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2012, no. 112, pp. 3—13 (in Russian).

6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K. Influence research of ferrosilicon addition amount on sialon synthesis and properties of sialon bond corundum refractories. *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories “UNITECR 2015”, 14th Biennial Worldwide Congress*, Vienna, Austria, 15—18 Sept. 2015. USB-stick, P 037, ABS00208.pdf. urn:nbn:de:101:1-201506294612.

7. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K., Tinigin A. S., Privalova N. G. Issledovaniye vliyaniya kolichestva dobavki mikrokremsyazemna na svoystva karbidkremniyevykh ogneporov na glinozemsoderzhashchey svyazke [The influence of microsilica addition amount on the properties of silicon carbide refractories on alumina containing binder]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2012, no. 112, pp. 48—54 (in Russian).

8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Zolotukhina L. N., Kovalyov A. B. Influence researches of fused calcium hexaluminate amount on metal corrosion resistance of alumina refractories. *China’s Refractories*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 1—6.

9. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Chaplianko S. V., Gritsuk L. V., Tkachenko L. P., Tishina T. G. Sopostavitel’nyye ispytaniya korundoperiklazovykh i korundooksidtsirkoniy-silikatnykh tigley v sluzhbe pri induktsionnoy vakuumnoy plavke korrozionnostoykikh splavov [Comparative trials of corundumpericlaase and corundumzirconiasilicate crucibles in service by induction vacuum melting corrosion-resistant alloys]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2014, no. 114, pp. 3—8 (in Russian).

10. Shulik I. G., Chaplianko S. V., Tkachenko L. P. Sopostavitel’nyye ispytaniya korundooksidtsirkoniy-silikatnykh, mullitokorundovykh, korundoshpinel’nykh tigley v sluzhbe pri plavke zharoprochnykh nikelovykh splavov [Comparative trials of corundumzirconiasilicate, mullitocorundum, corundumspinel crucibles in service by melting nickel super-alloys]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2016, no. 116, pp. 26—31 (in Russian).

11. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Kushchenko P. A., Semenenko O. M., Shyshkovskiy D. A. Issledovaniye strukturno-reologicheskikh svoystv vibrolitykh zernistykh mass iz  $ZrO_2$ , stabilizirovannogo CaO, v zavisimosti ot vida i kolichestva dispergiruyushchikh dobavok [Structure-rheological properties research of the vibrocast grainy masses from CaO-stabilized  $ZrO_2$ , depending on a dispersants kind and amount]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 3—13 (in Russian).

12. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Kushchenko P. A., Shyshkovskiy D. A. Influence of dispersants type and amount on the structure rheological properties of vibrocast grain mixes from CaO-stabilized  $ZrO_2$ . *Proceedings*



of Unified International Technical Conference on Refractories “UNITECR2015”, 14th Biennial Worldwide Congress, Vienna, Austria, 15—18 Sept. 2015. USB-stick, P 037, ABS00053.pdf. urn:nbn:de:101:1-201506294612.

13. Primachenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K., Scherbak L. M., Tiginin A. S., Tishina T. G. Issledovaniye vliyaniya veshchestvennogo sostava na svoystva nizkotsementnoy karbidkremniyevoy betonnoy smesi i obraztsov iz neye [The influence research of material composition on the properties of low cement silicon carbide castable and castable samples from it]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2016, no. 116, pp. 43—53 (in Russian).

14. Primachenko V. V., Karyakina E. L., Babkina L. A., Savina L. K., Khonchik I. V., Scherbak L. M., Nikulina L. N. Issledovaniye mikrostruktury v suspenziyakh iz dispersnykh materialov, sodержashchikh v shikhte nizkotsementnykh korundokarbidkremniyevykh betonov s dobavkoy shlama normal'nogo elektroplavlenogo korunda [The microstructure research in the suspensions from dispersible materials, which are contained in the batch of low-cement corundum silicon carbide castables with brown fused corundum mud additive]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2016, no. 116, pp. 54—67 (in Russian).

15. Primachenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K., Khonchik I. V., Karyakina E. L., Shcherbak L. M., Nikulina L. N. Issledovaniye vliyaniya kolichestva dobavki shlama normal'nogo elektroplavlenogo korunda na svoystva nizkotsementnogo korundokarbidkremniyevogo betona i obraztsov iz nego [Influence researches of addition amount of brown fused alumina mud on the properties of low cement corundum silicon carbide castable and samples from this castable]. *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and mining industry], 2016, no. 6, pp. 43—49 (in Russian).

16. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Soloshenko I. N., Shcherbak L. M., Tishina T. G. Zavisimost' shlakoustoychivosti obraztsov iz sukhoy korundovoy smesi ot vida dobavki geksaaalyuminata kal'tsiya [The slag resistance dependence of samples from dry corundum mix on calcium hexaluminate addition type] *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 100—106 (in Russian).

17. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Soloshenko I. N., Khonchik I. V., Shcherbak L. M., Tishina T. G. Protsessy obrazovaniya reaktsionnospechennogo geksaaalyuminata kal'tsiya iz oksida aluminiiya i alyuminatov kal'tsiya v obraztsakh iz sukhoy korundovoy smesi [Formation processes of reactionary sintered calcium hexaluminate from alumina oxide and calcium aluminates in the samples from dry corundum mix]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 121—131 (in Russian).

18. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Khonchik I. V., Nikulina L. N. Issledovaniye vliyaniya kolichestva normal'nogo elektrokorunda na svoystva nizkotsementnoy glinozemoshpinel'noy vibratsionnoy betonnoy smesi i obraztsov iz neye [The influence researches of brown fused corundum amount on the properties of low cement alumina spinel vibration castable and samples from this castable]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll.

Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 113—120 (in Russian).

19. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Khonchik I. V., Nikulina L. N., Tishina T. G. Issledovaniye vliyaniya vida gidravlicheskogo vyazhushchego na svoystva nizkotsementnoy glinozemoshpinel'noy vibratsionnoy betonnoy smesi i obraztsov iz neye [The influence research of hydraulic binder type on the properties of low cement alumina spinel vibration castable and samples from this castable]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2014, no. 114, pp. 26—34 (in Russian).

20. Babkina L. A., Soloshenko I. N., Karjakina E. L., Tishina T. G., Shcherbak L. M. Izucheniyе vliyaniya glinozemistykh tsementov raznykh proizvoditeley na svoystva shamotnoy betonnoy smesi i obraztsov iz neye [The influence investigation of alumina cement of different producers on the chamotte castable properties and samples from this castable]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2014, no. 114, pp. 67—75 (in Russian).

21. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kaznacheeva N. M., Kostyrko I. Yu., Krakhmal Yu. A., Kushchenko K. I., Krivoruchko P. P., Tishina T. G. Issledovaniye vliyaniya vida i kolichestva vysokoglinozemistogo tsementa na svoystva teploizolyatsionnykh betonov na osnove shamotnogo legkovesnogo zapolnitya [Investigation of influence of type and amount of high-alumina cement on the properties of heat-insulation castables on the basis fireclay lightweight aggregate]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 94—99 (in Russian).

22. Shulik I. G., Galchenko T. G., Protsak Ye. B., Belik L. V. Zavisimost' svoystv izdeliy, izgotavlivayemykh metodom vibrolit'ya, iz nizkotsementnoy korundovoy khromsoderzhashchey betonnoy massy ot vida i kolichestva dobavki aktivnogo glinozema [Dependence of the properties of products manufactured by the method of vibration control from low cement chromium-containing corundum castable mass on the type and amount of the active alumina additive]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 10—12 (in Russian).

23. Primachenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Protsak Ye. B., Belik L. V. Issledovaniye pressuyemosti nizkotsementnoy khromsoderzhashchey betonnoy massy v zavisimosti ot yeye vlazhnosti i davleniya pri polusukhom pressovanii [Investigation of the compressibility of low cement chromium-containing corundum castable mass, depending on its moisture and pressure under semi-dry pressing]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 13—14 (in Russian).

24. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Synyukova O. I., Karyakina E. L. Vliyaniye

vida glinozema na svoystva shlikerov i obraztsov osoboplotnoy korundovoy keramiki [Influence of alumina kind on properties of slips and high-density corundum ceramic samples]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 46—55 (in Russian).

25. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Mishnyova Yu. Ye., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. [Researche of rheological properties of alumina slips containing the new dispersing and hardening additions]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 98—109 (in Russian).

26. Kushchenko K. I., Mishnyova Yu. Ye., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. Issledovaniya po primeneniyu novykh syr'yevykh materialov v tekhnologii vysokoognepornoy osoboplotnoy korundovoy keramiki [Investigations on the application of new raw materials in the technology of high-refractory high-density corundum ceramics]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 21—22 (in Russian).

27. Krivoruchko P. P., Kostyrko I. Yu., Kaznacheeva N. M., Krahmal Yu. A., Tishina T. G., Varganov V. V. Vliyaniye kolichestva kordiyeritsoderzhashchego shamota na svoystva shamotnokordiyeritovykh izdeliy [Influence of cordieritecontaining chamotte quantity on properties of chamottecordierite products]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov : PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2012, no. 112, pp. 73—78 (in Russian).

28. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Krivoruchko P. P., Kostyrko I. Yu., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A. Issledovaniye vliyaniya vida i kolichestva razzhizhayushchikh dobavok na rastekayemost' vibrolitykh shamotnokordiyeritovykh mass [Researches of influence of type and amount of dispersants on spreadability vibrocast chamottecordierite masses]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2013, no. 113, pp. 58—64 (in Russian).

29. Primachenko V. V., Krakhmal Yu. A., Kaznacheeva N. M., Kostyrko I. Yu., Kushchenko K. I. Fazoobrazovaniye v wollastonitovykh legkovesnykh izdeliyakh pri ikh obzhige [Phase formation in wollastonite lightweight products during their firing]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 28—29 aprelya 2015, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 28—29 Apr. 2015, Kharkov]. Kharkov: Original Publ., 2015, pp. 4—5 (in Russian).

30. Primachenko V. V., Kaznacheeva N. M., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh i teplofizicheskikh svoystv wollastonitovykh legkovesnykh izdeliy i ikh fazovogo sostava i struktury [Investigation of physical-mechanical and thermophysical properties of wollastonite lightweight products and their phase composition and structure]. *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and Mining Industry], 2012, no. 1, pp. 95—98 (in Russian).

31. Martynenko V. V., Kaznacheeva N. M., Pitak Ya. N., Dubovis V. G., Varganov V. V., Tishina T. G. Doslidzhennya fazoutvorenniya v anortytovykh

teploizolyatsiynyykh betonakh, sheho pryznachenii dlya pechey z vuhlets'vmisnym seredovyshechem [Research of phase formation in anorthite heat-insulating castables, designed for furnaces with carbon-containing environment]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 68—85 (in Ukrainian).

32. Martynenko V. V., Kaznacheieva N. M., Krakhmal Yu. A., Kushchenko K. I., Varganov V. V., Tishina T. G. Protsessy fazoobrazovaniya v teploizolyatsionnom betone na mikroporistom anortitovom zapolnitele [Processes of phase formation in heat-insulating castable on a microporous anorthite aggregate]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 17—18 (in Russian).

33. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. B., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of  $Y_2O_3$ -stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, 10—13 Sept., 2013, Victoria, Canada, pp. 1217—1222.

34. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Karjakina E. L., Varganov V. V. Issledovaniye sostava i struktury plavlenogo dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo SaO ili MgO, a takzhe kombinirovannoy dobavkoy, sostoyashchey iz SaO i MgO [Study the composition and structure of fused zirconia stabilized with CaO or MgO, as well as a combined additive consisting of CaO and MgO]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 3—15 (in Russian).

35. Primachenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. Vliyaniye vida plavlenogo stabilizirovannogo i kolichestva monoklinnogo dioksida tsirkoniya na formuyemost' nabivnykh dioksidtsirkoniyevyykh mass na fosfatnoy svyazke i svoystva obratstov iz nikh [Influence of the form of fused stabilized and the amount of monoclinic zirconia in the formability of zirconia ramming mix on a phosphate binder and properties of these samples]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 32—42 (in Russian).

36. Primachenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Varhanov V. V., Karyakina E. L. Rozrobka efektyvnoyi vysokovohnetryvkoivi nabyvnoyi masy iz dioksydu tsyrkoniyu, stabilizovanoho kombinovanoyu dobavkoyu SaO ta MgO, dlya futerivky vysokotemperaturnyykh ahrehativ [Development of an effective highrefractory ramming mix of zirconia stabilized by the combined CaO and MgO additive for lining of high-temperature units]. *III Vseukrajins'ka naukovotoekhnichna konferentsiya "Suchasni tendentsiyi rozvytku i vyrobnytstva sylikatnykh materialiv", 05—08.09.2016, Lviv, NU "Lvivs'ka politekhnika". Tezy dopovidy* [The 3rd All-Ukrainian Scientific and Technical Conference "Modern trends in the development and production of silicate materials", 05—08.09.2016, Lviv, National University "Lviv Polytechnic". Theses of reports]. Lviv: Rastr-7 Publ., 2016, pp. 66—68 (in Ukrainian).

37. Shishkovskiy D. A. Izucheniye kolichestva i khimicheskogo sostava steklofazy obratstov nabivnoy massy iz stabilizirovannogo dioksida tsirkoniya na fosfatnoy svyazke posle ikh termoobrabotki [Study of the amount and chemical composition of the

glass phase of the ramming mix samples from stabilized zirconia on a phosphate binder after their heat treatment]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 14—16 (in Russian).

38. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Synyukova O. I., Pryvalova N. G. Issledovaniya po primeneniyu plavlennogo oksida khroma pri izgotovlenii khromoksidnykh i khromoksidnykh s dobavkoy dioksida tsirkoniya ogneuporov [Research on application of fused chromic oxide in manufacturing of chromic oxide compacted and chromic oxide with zirconium dioxide add middle dense refractories]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2014, no. 114, pp. 9—17 (in Russian).

39. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Synyukova O. I. Vliyaniye vlazhnosti i davleniya pressovaniya na pressuyemost' khromoksidnykh mass [Influence of moisture and pressing pressure on compressibility of chromic oxide masses] *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 30—36 (in Russian).

40. Primachenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Synyukova O. I., Pryvalova N. G. Issledovaniye korrozionnoy stoykosti khromoksidnykh s dobavkoy dioksida tsirkoniya sredneploznykh ogneuporov k rasplavu stekla "Ye" [Research of chromic oxide with the zirconia addition middle dense refractories corrosion resistance to "E" glass melt]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 3—10 (in Russian).

41. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Synyukova O. I., Pryvalova N. G. Issledovaniya po izgotovleniyu khromoksidnogo plavlennogo zernistogo materiala i opredeleniye yego svoystv [Researches on obtaining of the chromic oxide fused grain material and determination of its properties]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2013, no. 113, pp. 38—45 (in Russian).

42. Primachenko V. V., Shulik I. G., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A. Issledovaniye vliyaniya dobavki pigmentnogo oksida khroma na svoystva korundokhromoksidtsirkoniysilikatnykh ogneuporov s massovoy doley 15 % i 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Investigation of the influence of the pigmentary chromia addition on the properties of corundum-chromia-zirconium silicate refractories with 15 % and 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mass fraction]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 3—4 (in Russian).

43. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Pryvalova N. G., Karyakina E. L., Synyukova O. I. Research of Refractories after 88 Months Campaign in the E-Glass Fiber Production Furnace Lining. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, 10—13 Sept., 2013, Victoria, Canada, pp. 1249—1254.

44. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Protsak E. B., Belik L. V. Issledovaniye pressuyemosti mass iz stabilizirovannogo dioksida tsirkoniya v zavisimosti ot ikh vlazhnosti i davleniya pressovaniya [Compressibility research of mixes from stabilized zirconia dependence on their moisture and compacting pressure]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 16—22 (in Russian).

45. Spirin Yu. A., Shapovalov V. S., Konchinko N. N., Terletskaia N. K., Pakhomova T. F. Rabota PAO "UKRNIIO IMENIA S. BEREZHNOGO" po garmonizatsii natsional'nykh standartov na metody khimicheskogo analiza magnezial'nykh i dolomitovykh ogneuporov s mezhdunarodnymi standartami, vypolnennaya v 2011 godu [The work of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" on harmonization of national standard on methods of magnesite and dolomite refractory products chemical analysis with international standard, was executed in 2011]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2012, no. 112, pp. 291—296 (in Russian).

46. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Belyayeva L. V., Yuzbashyan A. K., Pakhomova T. F. Razrabotka PAO "UKRNIIO IMENIA S. BEREZHNOGO" tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k deystvuyushchim tekhnicheskim usloviyam na ogneupornuyu produktsiyu v 2014 godu [Development of technical specifications and changes to them on refractory products by PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" in 2014]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 184—187 (in Russian).

47. Belyayeva L. V., Kostyrko I. Yu., Pakhomova T. F. Razrabotka PAO "UKRNIIO IMENIA S. BEREZHNOGO" tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k deystvuyushchim tekhnicheskim usloviyam na ogneupornuyu produktsiyu v 2015 godu [Development of technical specifications and changes to the current technical specifications on refractory products by PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" in 2015]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 153—156 (in Russian).

48. Belyayeva L. V., Kostyrko I. Yu., Pakhomova T. F. Razrabotka PAO "UKRNIIO IMENIA S. BEREZHNOGO" tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k TU na ogneupory v 2016 godu [Development of PJSC "UKRNIIO NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" Technical specifications and changes to the Specification for Refractories in 2016] *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 53—55 (in Russian).

49. Martynenko V. V., Varganov V. V., Konchinko N. N., Bondarenko E. A. Doslidzhennya stabil'nosti metrolohichnykh kharakterystyk standartnykh vrazkiv skladu dynasu DSZU 083.1-96 ta shamotu DSZU 083.2-96 i prohnouzuvannuyu terminu yikh prydatnosti [The study of metrological characteristics of the stability reference materials of composition Dinas DSZU 083.1-96 and Chamotte DSZU 083.2-96 and forecasting their shelf life]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR

NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 177—183 (in Ukrainian).

50. Belyaeva L. V., Litvinenko T. P., Korshenko A. S. Issledovaniye stabil'nosti metrologicheskikh kharakteristik standartnykh obraztsov otkrytoy poristosti pri prodlenii ikh sroka deystviya [Research of metrological characteristics stability of open porosity standard examples at extension of their validity period]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 261—266 (in Russian).

51. Belyaeva L. V., Litvinenko T. P. Attestatsiya izmeritel'nykh laboratoriy ognepornykh predpriyatiy Ukrainy PAO “UKRNIIO IMENI A. S. BEREZHNOGO” v 2013 godu [Certification of measuring laboratories refractory enterprises of Ukraine by PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” in 2013]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2014, no. 114, pp. 170—173 (in Russian).

52. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Dunikov O. V., Litvin M. L., Penzeva T. S., Rebrova E. N. Dorabotka i peresmotr metodik ispytaniy ogneporov i tekhnicheskoy keramiki PAO “UKRAINSKIY NAUCHNO-ISSLEDOVATEL'SKIY INSTITUT OGNEUPOROV IMENI A. S. BEREZHNOGO” v 2012 godu [The improvement and revision of testing techniques of refractories and technical ceramics by PJSC “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” in 2012]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 251—260 (in Russian).

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнев, канд. техн. наук К. И. Кущенко,  
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров**

### **Введение**

В футеровке верхнего строения стекловаренных печей и фидеров установок производства стекловолокна из бесцелочного алюмоборосиликатного стекла «Е» в участках, испытывающих интенсивное воздействие компонентов шихты и стекломассы, паров и газов при высокой температуре, применяют корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры, характеризующиеся повышенной коррозионной стойкостью к расплаву стекла. Зарубежные компании предлагают корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры различного состава с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 10 до 80 %, изготавливаемые методами изостатического и полусухого прессования и вибролитья [1—7].

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны и изготавливаются в соответствии с техническими условиями ТУ У 23.2-00190503-373:2012 с изменением № 1 высокоогнеупорные корундохромоксидцирконийсиликатные изделия марок КХЦС-10 и КХЦС-30 с массовой долей, соответственно, 10 и 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , используемые, в зависимости от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в зонах загрузки шихты, барботажа, влета в дымоход и других местах, подвергающихся воздействию шихты и расплава стекла «Е» [8—11]. В качестве хромсодержащего компонента шихт для изготовления этих огнеупоров используется металлургический оксид хрома, содержащий не менее 98 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Так как металлургический оксид хрома имеет высокую стоимость, представляет интерес проведение исследований по его замене более дешевым и доступным аналогом. Таким материалом может



служить пигментный оксид хрома, представляющий собой высококислотный, с содержанием не менее 99 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , тонкодисперсный порошок.

Производители стекловолокна из стекла «Е» заявляют также о потребности в корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупорах, содержащих 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающих достаточной коррозионной стойкостью к расплаву стекла «Е» и, вместе с тем, менее дорогостоящих по сравнению с огнеупорами, в состав которых входит 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Поэтому существует необходимость в разработке корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с массовой долей 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в том числе с применением пигментного оксида хрома.

В настоящей статье изложены результаты исследований влияния добавки пигментного оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с массовой долей 30 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и разработки составов шихт для изготовления этих огнеупоров методом полусухого прессования.

### Экспериментальная часть

При проведении исследований для изготовления образцов использовали шихты, в которых зернистой составляющей являлся электроплавленный корунд фракций 1—0,5 и <0,5 мм, изготавливаемый в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», характеризующийся кажущейся плотностью 3,20—3,23 г/см<sup>3</sup>, водопоглощением 4,9—5,2 %, открытой пористостью 15,6—16,2 %. Тонкодисперсная составляющая шихт состояла из глинозема марки Salox M-S1 (ALO-Ex34) фирмы «MAL Hungarian Aluminium Production and Trade Limited Company by Shares» (Венгрия), цирконового концентрата марки КЦП по ТУ 14-10-015-98 производства ГП «Вольногорский горно-металлургический комбинат» (Украина), оксида хрома металлургического марки ОХМ-1 и пигментного марки ОХП-1 по ГОСТ 2912—79 производства АО «Актюбинский завод хромовых соединений» (Казахстан).

Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1. Как следует из табл. 1, все исходные материалы характеризуются высоким содержанием основных компонентов и содержат незначительное количество примесей.

Глинозем и металлургический оксид хрома имеют преобладающий размер частиц 4—8 мкм, пигментный оксид хрома является более дисперсным материалом с преобладающим раз-

Таблица 1

## Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %								
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> + +HfO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O+ +K <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк.</sub>
Электроплавле- ный корунд*	—**	—	—	0,08	99,60***	0,04	—	0,24	0,04
Глинозем мар- ки Salox M-S1 (ALO-Ex34)*	—	—	—	0,02	99,75***	0,01	0,01	0,19	0,02
Цирконовый концентрат марки КЦП	—	65,30	0,06	32,30	1,51	0,09	0,51	—	0,23
Оксид хрома марки ОХМ-1	98,70	—	—	—	—	—	—	—	0
Оксид хрома марки ОХП-1	99,00	—	—	—	—	—	—	—	0

\* Массовая доля оксидов, кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определена с помощью спектрально-го анализа.

\*\* Здесь и далее в таблице массовая доля данного компонента либо не нормируется, либо ее не определяли.

\*\*\* Массовую долю Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вычисляли как разность между 100 % и массовой долей остальных компонентов.

мером частиц <3 мкм, размер частиц цирконового концентрата составляет 15—40 мкм. Истинная плотность металлургического и пигментного оксида хрома составляет 5,087 г/см<sup>3</sup> и 5,085 г/см<sup>3</sup> соответственно. Насыпная плотность пигментного оксида хрома является значительно более низкой (0,77 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с металлургическим оксидом хрома (1,01 г/см<sup>3</sup>). Это свидетельствует о значительно менее плотной упаковке частиц в пигментном оксиде хрома.

Составы шихт для изготовления корундохромоксидцирко-нийсиликатных образцов с различным содержанием металлургического и пигментного оксида хрома приведены в табл. 2.

Для проведения исследований прессовали при удельном давлении 100 Н/мм<sup>2</sup> образцы размером 230×114×40 мм из масс с влажностью 3,0 %, содержащих различное соотношение оксида хрома марок ОХМ-1 и ОХП-1. Обжиг высушенных образцов проводили в периодической камерной печи при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч в окислительной (воздушной) атмосфере. Затем из обожженных образцов для проведения испытаний вырезали образцы необходимых размеров.

Таблица 2

**Составы шихт корундохромоксидцирконийсиликатных образцов  
с различным содержанием металлургического и пигментного оксида хрома**

Составы шихт *, %			
№ шихты	Электроплавленный корунд, глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex34), цирконовый концентрат марки КЦП	Оксид хрома марки	
		ОХМ-1	ОХП-1
<i>Образцы, содержащие 30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>			
1	+	30	0
2		25	5
3		20	10
4		18	12
5		15	15
6		0	30
<i>Образцы, содержащие 15 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>			
7	+	15	0
8		12	3
9		10,5	4,5
10		9	6
11		7,5	7,5
12		0	15

\* Во всех шихтах было принято одинаковое количество электроплавленного корунда и цирконового концентрата. Оксид хрома, как металлургический, так и пигментный, вводили в шихты за счет соответствующего количества глинозема.

Водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность обожженных образцов определяли по ГОСТ 2409—95, предел прочности при сжатии образцов — по ГОСТ 4071.1—94 (ISO 10059-1-92). Термостойкость образцов определяли по ГОСТ 7875.2—94 по режиму 950 °С — вода, остаточные изменения размеров образцов при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — по ГОСТ 5402.1—2000 (ИСО 2478-87).

### Результаты и их обсуждение

Свойства корундохромоксидцирконийсиликатных образцов, изготовленных из масс с различной массовой долей пигментного и металлургического оксида хрома, приведены в табл. 3.

**Таблица 3**  
**Свойства корундохромоксидакрийонийликатных образцов, изготовленных из масс с различной массовой долей пигментного оксида хрома**

№ шихты	Кажущаяся плотность высушенного сырья, г/см <sup>3</sup>	Свойства образцов после обжига при 1580 °С, выдержка 8 ч				Термостойкость по режиму 950 °С — вода, теплосмен		
		Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Линейная усадка, %	Предел прочности при сжатии Н/мм <sup>2</sup>	Остаточные изменения размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч, %	Появление 1-й трещины	Разрушение
Образцы, содержащие 30 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *								
1	3,30	3,31	21,5	0,3	125	0	3	4
2	3,29	3,30	22,0	0,3	124	0	3	4
3	3,26	3,27	22,6	0,4	123	0	3	4
4	3,25	3,26	22,9	0,5	117	0	4	4
5	3,24	3,25	23,1	0,6	102	0	4	5
6	3,18	3,19	24,7	0,7	100	0	5	8
Образцы, содержащие 15 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
7	3,18	3,20	21,9	0,3	155	0	3	4
8	3,18	3,19	22,1	0,3	151	0	3	4
9	3,17	3,18	22,2	0,3	148	0	3	4
10	3,15	3,17	22,4	0,4	145	0	4	4
11	3,14	3,16	22,8	0,5	142	0	4	5
12	3,13	3,14	23,1	0,6	140	0	4	6

\* Для этих изделий в соответствии с техническими условиями ТУ У 23.2-00190503-373:2012 с изменением № 1 нормы по открытой пористости, пределу прочности при сжатии и остаточным изменениям размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч составляют соответственно не более 24 %, не менее 60 Н/мм<sup>2</sup> и не более -0,5 % .

Как следует из табл. 3, уменьшение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 30 до 15 % в шихтах, в состав которых входит как металлургический, так и пигментный оксид хрома (шихты 1, 7 и 6, 12), приводит к существенному снижению кажущейся плотности необожженных (высушенных) образцов (от 3,30 до 3,18 г/см<sup>3</sup> и от 3,18 до 3,13 г/см<sup>3</sup> соответственно) вследствие значительно более высокой истинной плотности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (как отмечено выше, 5,085—5,087 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4,0 г/см<sup>3</sup>) [12]. Введение в состав шихт более дисперсного пигментного оксида хрома, взамен менее дисперсного металлургического, и полная замена последнего (шихты 1, 6 и 7, 12) также приводит к существенному снижению кажущейся плотности необожженных образцов (от 3,30 до 3,18 г/см<sup>3</sup> и от 3,18 до 3,13 г/см<sup>3</sup> соответственно). Это свидетельствует и о менее плотной упаковке частиц в образцах, содержащих пигментный оксид хрома, из-за избытка в шихтах дисперсных частиц. Линейная усадка всех образцов является невысокой (0,3—0,7 %), что практически исключает появление трещин в обжиге при любых реальных размерах изделий. Кажущаяся плотность и открытая пористость обожженных образцов хорошо согласуется с кажущейся плотностью необожженных образцов, содержащих как металлургический, так и пигментный оксид хрома. Более высокий предел прочности при сжатии образцов, содержащих 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , по сравнению с образцами, содержащими 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (шихты 1—6), при одинаковых соотношениях между металлургическим и пигментным оксидом хрома объясняется лучшим их спеканием за счет более высокого содержания в них глинозема. Термостойкость образцов, содержащих как 30 %, так и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при всех принятых соотношениях в шихте между металлургическим и пигментным оксидом хрома является достаточной и составляет 3—5 теплосмен до появления первой трещины по режиму 950 °С — вода и 4—8 теплосмен до разрушения образцов.

Оптимальным количеством пигментного оксида хрома в образцах, изготовленных из шихт с 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивающим достижение близких показателей свойств по сравнению с образцами без этого компонента, следует считать 10 % (шихта 3). Массовая доля основных оксидов в этих образцах следующая:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 62,7 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 30,3 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6,0 %. Они характеризуются открытой пористостью 22,6 %, кажущейся плотностью 3,27 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 123 Н/мм<sup>2</sup>; термостойкостью по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены, остаточными изменениями размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — 0 %.

Оптимальным количеством пигментного оксида хрома, которое возможно ввести в состав шихты с 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  взамен металлургического, является 6 % (шихта 10), что также обеспечивает достижение близких показателей свойств образцов по сравнению с образцами без этого компонента. Массовая доля основных оксидов в этих образцах следующая:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 76,4 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 15,2 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6,1 %, они характеризуются открытой пористостью 22,4 %, кажущейся плотностью 3,17 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 145 Н/мм<sup>2</sup>; остаточными изменениями размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — 0 %, термостойкостью по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены.

### Заклучение

Проведены исследования влияния добавки пигментного оксида хрома на кажущуюся плотность сырца и свойства обожженных образцов корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с массовой долей 30 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , полученных методом полусухого прессования.

Установлено, что оптимальным количеством пигментного оксида хрома в образцах, изготовленных из шихт с 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивающим достижение близких показателей свойств по сравнению с образцами без этого компонента, следует считать 10 %. Массовая доля основных оксидов в этих образцах следующая:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 62,7 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 30,3 %,  $\text{ZrO}_2$  — 5,8 %, они характеризуются открытой пористостью 22,6 %, кажущейся плотностью 3,27 г/см<sup>3</sup>, линейной усадкой 0,4 %, пределом прочности при сжатии 123 Н/мм<sup>2</sup>, термостойкостью по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены, остаточными изменениями размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — 0 %.

Оптимальным количеством пигментного оксида хрома, которое возможно ввести в состав шихты с 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  взамен металлургического, является 6 %, что обеспечивает достижение близких показателей свойств образцов по сравнению с образцами без этого компонента.

Массовая доля основных оксидов в этих образцах следующая:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 76,4 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 15,2 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6,1 %, они характеризуются открытой пористостью 22,4 %, кажущейся плотностью 3,17 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 145 Н/мм<sup>2</sup>, остаточными изменениями размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — 0 %, термостойкостью по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены.

Полученные результаты использованы при изготовлении изделий для стекловаренной печи промышленной установки производства стекловолокна из стекла «Е».

### Библиографический список

1. Каталог компанії «P-D refractories GMBH». URL : [http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog\\_2016\\_web.pdf](http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf) (дата звернення: 21.05.2017).
2. Каталог компанії «GUANGZHOU LING NAN REFRACTORY CO LTD». URL : <http://www.lnref.com/c483.html> (дата звернення: 20.05.2017).
3. Каталог компанії «Seint-Gobain SEFPRO». URL : <http://www.sefpro.com/products/sintered> (дата звернення: 21.05.2017).
4. Каталог компанії RHI refractories. URL : [http://www.rhi-ag.com/internet\\_en/products\\_solutions\\_en/glass2\\_en/glass\\_prod\\_en/glass\\_prod\\_bcb\\_en/glass\\_prod\\_bcb\\_zircon\\_mullite\\_bricks\\_en/](http://www.rhi-ag.com/internet_en/products_solutions_en/glass2_en/glass_prod_en/glass_prod_bcb_en/glass_prod_bcb_zircon_mullite_bricks_en/) (дата звернення: 21.05.2017).
5. Refractories for glass fiber furnace. Industrial catalogue of the company «ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd». Shandong, 2005. 16 p.
6. Каталог компанії «ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd». URL : [http://en.zbgt.cn/products\\_detail/productId=103.html](http://en.zbgt.cn/products_detail/productId=103.html) (дата звернення: 25.05.2017).
7. Опыт разработки и применения керамических хромосодержащих огнеупоров / Красный Б. Л. // *Новые огнеупоры*. 2003. № 6. С. 3—5.
8. Исследования по повышению коррозионной устойчивости алюмоцирконовых огнеупоров / Криворучко П. П., Гирич Н. А., Кабакова И. И., Синюкова Е. И. // *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИОогнеупоров им. А. С. Бережного»*. Х. : Каравелла, 1999. № 99. С. 17—25.
9. Корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры с содержанием 30 %  $Cr_2O_3$  для производства непрерывного волокна из расплавов стекол «Е», «С» и базальта / Криворучко П. П., Мишнев Ю. Е., Привалова Н. Г., Синюкова Е. И. // *Сб. науч. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2008. № 108. С. 31—36.
10. Пат. 88703 Україна, МПК С04 В 35/10. *Шихта для виготовлення вогнетривів*. Криворучко П. П., Мішньова Ю. Є., Гіріч Н. А., Синюкова О. І. ; заявник і патентовласник ВАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». № а 200800149 ; заявл. 03.01.08 ; опубл. 10.11.09, Бюл. № 21.
11. Пат. 105389 Україна, МПК С04 В 35/12. *Шихта для виготовлення вогнетривів*. Примаченко В. В., Мартиненко В. В., Криворучко П. П., Мішньова Ю. Є., Синюкова О. І., Кузьменко О. М. ; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». № а 201200024 ; заявл. 03.01.12 ; опубл. 12.05.14, Бюл. № 9.
12. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчел, Г. Винчел. М. : Мир, 1967. 527 с.

### References (transliterated)

1. Company catalog “P-D refractories GMBH”. URL : [http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog\\_2016\\_web.pdf](http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf) (accessed 21.05.2017).
2. Company catalog “GUANGZHOU LING NAN REFRACTORY CO LTD”. URL : <http://www.lnref.com/c483.html> (accessed 20.05.2017).

3. Company catalog “Seint-Gobain SEFPRO”. URL: <http://www.sefpro.com/products/sintered> (accessed 21.05.2017).

4. Company catalog RHI refractories. URL: [http://www.rhi-ag.com/internet\\_en/products\\_solutions\\_en/glass2\\_en/glass\\_prod\\_en/glass\\_prod\\_bcb\\_en/glass\\_prod\\_bcb\\_zircon\\_mullite\\_bricks\\_en/](http://www.rhi-ag.com/internet_en/products_solutions_en/glass2_en/glass_prod_en/glass_prod_bcb_en/glass_prod_bcb_zircon_mullite_bricks_en/) (accessed 21.05.2017).

5. Refractories for glass fiber furnace. Industrial catalogue of the company “ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd”. Shandong, 2005. 16 p.

6. Company catalog “ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd”. URL: [http://en.zbgt.cn/products\\_detail/productId=103.html](http://en.zbgt.cn/products_detail/productId=103.html) (accessed 25.05.2017).

7. Krasnyy B. L. Opyt razrabotki i primeneniya keramicheskikh khromsoderzhashchikh ogneuporov [Experience in the development and application of ceramic chromium-containing refractories]. *Novyye ogneupory* [New refractories]. 2003, no. 6, pp. 3–5 (in Russian).

8. Krivoruchko P. P., Girich N. A., Kabakova I. I., Sinyukova E. I. Issledovaniya po povysheniyu korrozionnoy ustoychivosti alyumotsirkonovykh ogneuporov [Studies on increasing the corrosion resistance of alumina-zircon refractories]. *Sb. nauch. tr. OAO “UkrNIIOgneuporov im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavella Publ., 1999, no. 99, pp. 17–25 (in Russian).

9. Krivoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Privalova N. G., Sinyukova E. I. Korundokhromoksidsirkonijsilikatnyye ogneupory s sodержaniyem 30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dlya proizvodstva nepreryvnogo volokna iz rasplavov stekol “Ye”, “S” i bazal’ta [Corundum-chromic oxide zirconium silicate refractories with 30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for production of continuous fiber from “E”, “C” glasses and basalt melts]. *Zb. nauk. pr. VAT “UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavella Publ., 2008, no. 108, pp. 31–36 (in Russian).

10. OAO “UkrNIIOgneuporov imeni A. S. Berezhnogo” [OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. *Shykhta dlya vyhotovlennyya vohnetryviv* [Shift for manufacturing refractories]. Inventors: Krivoruchko P. P., Misnyova Yu. E., Girich N. A., Sinyukova O. I. Appl: 2008-01-03, no. a200800149; publ: 2009-11-10, Bull. no. 21. IPC C04 B 35/10. Patent Ukraine, no. 88703.

11. PAT “UKRNDIV IMENI A. S. BEREZHNOHO” [PJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. *Shykhta dlya vyhotovlennyya vohnetryviv* [Shift for manufacturing refractories]. Inventors: Primachenko V. V., Martynenko V. V., Krivoruchko P. P., Myshnyova Yu. E., Sinyukova O. I., Kuzmenko O. M. Appl: 2012-01-03, no. a201200024; publ: 2014-05-12, Bull. no. 9. IPC C04 B 35/12. Patent Ukraine, no. 105389.

12. Vinchel A. N., Vinchel G. *Opticheskiye svoystva iskusstvennykh mineralov* [Optical properties of artificial minerals]. Moscow: World, 1967. 527 p.



*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Специальные вибролитые муллитокремнеземистые огнеупоры с заданными свойствами для стекловаренных печей**

### **Введение**

В ряде стекловаренных печей, в частности, на предприятиях по производству стекловолокна, в переходном слое футеровки применяют крупногабаритные вибролитые муллитокремнеземистые огнеупоры большого количества конфигураций с размерами от 352×323×102 до 782×680×203, весом от 11 до 250 кг. Примерные требования к качеству этих огнеупоров приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Примерные требования к показателям свойств муллитокремнеземистых  
огнеупоров для переходного слоя футеровки стекловаренных печей**

Наименование свойств	Показатели свойств
Массовая доля, % : $Al_2O_3$	45—55
$SiO_2$	40—45
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,20—2,35
Открытая пористость, %	18—20
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	40—60
Теплопроводность при 400–800°С Вт/(м·К)	1,55—1,95

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны технологии изготовления указанных огнеупоров двух видов — бесцементных и низкоцементных (об этом кратко сообщалось в работе [1]). Учитывая, что наиболее эффективным для изготовления крупногабаритных огнеупоров является способ вибролитья (впервые разработанный в нашем институте [2]),

технологии бесцементных и низкоцементных муллитокремнеземистых огнеупоров разработаны с использованием этого способа.

Одним из основных этапов разработки технологии вибролитых огнеупоров является исследование реологических свойств виброподвижных масс (растекаемости) и процессов структурообразования, протекающих в них [3—8]. Результаты этих исследований позволяют установить оптимальную влажность вибролитых масс и возможное время их хранения.

В настоящей работе подробно изложены результаты исследований по разработке специальных вибролитых муллитокремнеземистых огнеупоров с заданными свойствами для стекловаренных печей.

## Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве сырьевых материалов применяли: каолин кальцинированный (далее по тексту — шамот) марки ШК-44 по ТУ У 14.2-00191916-001:2005 с изм. № 1—3 производства ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров»; глинозем марки Salox M-S1 с содержанием  $\alpha$ - $Al_2O_3$  93—95 % производства MAL Hungarian Aluminum Production and Trade Limited Company by Shares (Венгрия); высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью 5930  $cm^2/g$  по ТУ У 23.2-00190503-408:2015, изготавливаемый в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО». В качестве диспергирующей добавки применяли Castament марок FS-10 и FW-10 производства «BASF Construction Solutions GmbH» (Германия).

Глинозем подвергали помолу в вибромельнице до содержания частиц размером <10 мкм не менее 85—90 %.

Составы шихт приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы муллитокремнеземистых шихт

Наименование материала	Шихта № / Содержание материалов, % *						
	1	2	3	4	5	6	7
Шамот с максимальным размером зерна 3 мм	90,0	87,5	85,0	90,0	87,5	85,0	80,0
Глинозем	10,0	12,5	15,0	10,0	12,5	15,0	15,0
Высокоглиноземистый цемент	—	—	—	—	—	—	5,0
Диспергатор Castament (сверх 100 %)	0,2						

\* Содержание шамота фракции 3—0,5 мм в шихтах № 1, 2 и 3 составляет 50 %, в шихтах № 4, 5, 6 и 7 — 60 %.

Образцы-кубы размером  $50 \times 50 \times 50$  мм формовали в формы (гипсовые — для шихт 1—6, металлические с картонными вкладышами — для шихты 7) при вибрации, характеризующейся амплитудой колебаний 0,5 мм и частотой 50 Гц. После извлечения из форм образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 3 дней и сушили при температуре 50 °С. Обжиг образцов осуществляли в лабораторной печи при температурах 1350, 1400, 1450 °С с выдержкой 2 ч.

Определение открытой пористости и кажущейся плотности образцов осуществляли по ДСТУ ISO 5017:2014 (для необожженных образцов использовали керосин), предела прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1—94 (ISO 8895-86), изменение линейных размеров — по ДСТУ ГОСТ 166:2009 (ISO 3599-76)), теплопроводности — по ГОСТ 12170—85.

Химический состав образцов определяли методами химического анализа в соответствии с существующими стандартами.

Определение текучести при вибрации зернистых масс (растекаемости) осуществляли согласно методике определения растекаемости бетонов для неформованных огнеупоров [9]. По данной методике определяли диаметр круга, образовавшегося после приложения вибрации на вибростол, из массы, первоначально уплотненной в металлической форме в виде усеченного конуса высотой 80 мм и диаметрами: верхним 70 мм, нижним — 100 мм. Заполнение формы массой осуществляли при вибрации с амплитудой колебаний 0,5 мм и частоте 50 Гц. После полного заполнения массой формы и отключения вибростола последнюю снимали. Затем вибростол повторно включали при указанных параметрах вибрации на 30 секунд и проводили замеры максимального и минимального диаметров растекшейся массы, после чего определяли средний диаметр. Определения повторяли не менее трех раз. Растекаемость массы ( $D_p$ ) определяли согласно формуле:

$$D_p = \frac{D_b - D_0}{D_0} \cdot 100 \%,$$

где  $D_0$  — первоначальный нижний диаметр конуса массы, 100 мм;  $D_b$  — средний диаметр растекшейся массы после приложения вибрации, мм.

Исследование растекаемости при вибрации в зависимости от времени хранения массы осуществляли от момента приготовления до отсутствия течения под действием вибрации. Массы в течение эксперимента хранили в эксикаторах. Температура воздуха при проведении исследования составляла 18 °С.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследований влияния количества в шихте глинозема и шамота фракции 3—0,5 мм на показатели свойств бесцементных масс (шихты № 1—6) и высушенных образцов из этих шихт приведены на рис. 1 и 2.

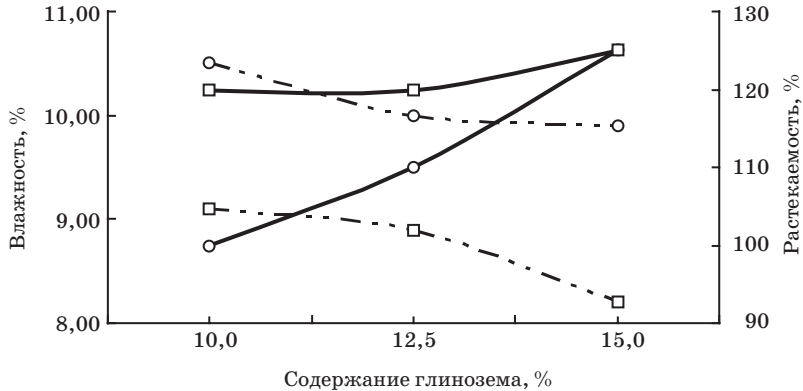


Рис. 1. Влияние количества глинозема и шамота фракции 3—0,5 мм на влажность (---) и растекаемость (—) вибролитых бесцементных масс, где: ○ — содержание в шихте шамота фракции 3—0,5 мм составляет 50 %, □ — 60 %

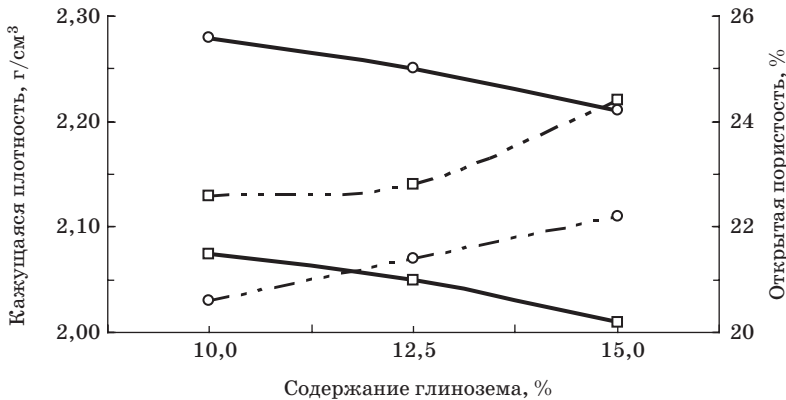


Рис. 2. Влияние количества глинозема и шамота фракции 3—0,5 мм на кажущуюся плотность (---) и открытую пористость (—) высушенных бесцементных образцов, где: ○ — содержание в шихте шамота фракции 3—0,5 мм составляет 50 %, □ — 60 %

Как видно из рис. 1 и 2, при увеличении в шихте содержания глинозема (от 10 до 15 %) и шамота фракции 3—0,5 мм (от 50 до 60 %) уменьшается соответственно влажность масс (от

10,5 до 9,9 % и от 9,1 до 8,2 %) и увеличивается их растекаемость при вибрации (от 100 до 125 % и от 120 до 125 %), а также увеличивается кажущаяся плотность (от 2,03 до 2,11 г/см<sup>3</sup> и от 2,13 до 2,22 г/см<sup>3</sup>) и уменьшается открытая пористость (от 25,6 до 24,2 % и от 21,5 до 20,2 %) высушенных бесцементных образцов. Полученные результаты свидетельствуют об улучшении упаковки частиц в массах при увеличении в них количества глинозема и шамота фракции 3—0,5 мм.

Предел прочности при сжатии сырца высушенных бесцементных образцов при увеличении содержания глинозема и шамота фракции 3—0,5 мм в шихте увеличивается и составляет: 0,3; 0,4; 0,4 Н/мм<sup>2</sup> для шихт № 1, 2, 3 и 0,3; 0,4; 0,6 Н/мм<sup>2</sup> для шихт № 4, 5, 6. Оптимальной, с точки зрения комплекса свойств, является шихта № 6, содержащая 15 % глинозема и 60 % шамота фракции 3—0,5 мм.

Свойства низкоцементной массы (шихта № 7) и высушенных образцов из нее приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Свойства низкоцементной массы и высушенных образцов из нее**

Наименование свойств	Показатели свойств
Свойства массы:	
влажность, %	7,5
растекаемость, %	130
Свойства высушенных образцов:	
кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,24
открытая пористость, %	18,2
предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	7,5

Как видно из табл. 3, введение цемента позволяет увеличить значение показателя предела прочности при сжатии сырца в 12,5 раза.

Результаты исследования растекаемости при вибрации бесцементной (шихта № 6) и низкоцементной (шихты № 7) масс в зависимости от времени их хранения приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, характер изменения растекаемости бесцементной массы аналогичен массам, содержащим диспергатор Castament марок FS-10 и FW-10 [3, 4] либо диспергирующие глиноземы ADS-1 и ADW-1 [5, 6], и для масс различного вещественного состава отличается только длительностью этапов образования структуры: на первом этапе длительностью ~ 4 ч для бесцементной массы и ~ 2 ч для низкоцементной массы образуется непрочная тиксотропная коагуляционная структу-

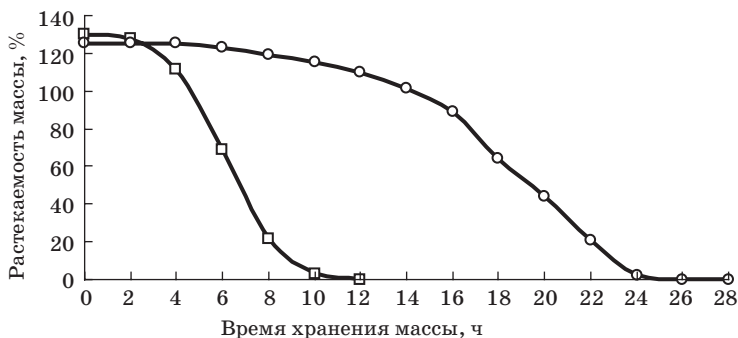


Рис. 3. Зависимость растекаемости при вибрации от времени хранения бесцементной (—○—) и низкоцементной (—□—) масс

ра, обеспечивающая высокую растекаемость масс; на втором этапе, одновременно с тиксотропной коагуляционной структурой в обеих массах начинает развиваться значительно более прочная нетиксотропная конденсационная структура (за счет набухания и поглощения практически всей содержащейся в массе воды органическим полимерным веществом, которое входит в состав диспергатора), а в низкоцементной массе наряду с коагуляционно-конденсационной структурой дополнительно начинает развиваться еще и кристаллизационная структура за счет, как известно [10], гидратации алюминатов кальция, содержащихся в цементе, с образованием кристаллов гидроалюминатов кальция; на третьем этапе, после ~ 24 ч для бесцементной массы и ~ 10 ч для низкоцементной массы растекаемость практически полностью прекращается и бесцементная масса имеет только конденсационную структуру, а низкоцементная масса — конденсационно-кристаллизационную структуру.

Для обеспечения качественного вибролитья изделий (формирования четкой конфигурации ребер, граней, закруглений) растекаемость масс не должна быть менее 80 % в установленном диапазоне рабочей растекаемости вибролитых масс [7, 8, 11]. Для бесцементной алюмосиликатной массы растекаемость снижается ниже требуемой спустя 16 ч после приготовления (время «формовочной живучести»), однако наиболее эффективно применение массы в течение первых 4—6 ч (см. рис. 3). Для низкоцементной массы растекаемость снижается ниже требуемой спустя ~ 5 ч после приготовления, однако наиболее эффективно применение массы в течение первых 2 ч.

В целом, в результате проведенных исследований установлены следующие технологические факторы вибролитья бесце-

ментной и низкоцементной муллитокремнеземистых масс, соответственно:

— время эффективной растекаемости  $\sim 6$  и  $\sim 2$  ч;

— время «формовочной живучести»  $\sim 16$  и  $\sim 5$  ч.

Результаты исследований влияния температуры обжига на показатели свойств бесцементных (шихта № 6) образцов приведены в табл. 4, низкоцементных (шихта № 7) — в табл. 5.

Таблица 4

Влияние температуры обжига на показатели свойств бесцементных муллитокремнеземистых образцов

Температура обжига, °С	Показатели свойств			
	Усадка линейная, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>
1350	0,0	19,3	2,24	48
1400	0,0	19,2	2,25	50
1450	0,0	20,2	2,21	68

Таблица 5

Влияние температуры обжига на показатели свойств низкоцементных муллитокремнеземистых образцов

Температура обжига, °С	Показатели свойств			
	Рост линейный, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>
1350	+0,4	20,3	2,21	69
1400	+1,0	21,3	2,17	76
1450	+1,5	20,7	2,19	77

Как видно из данных табл. 4 и 5, оптимальная температура обжига бесцементных муллитокремнеземистых образцов составляет 1450 °С (исходя из максимального значения предела прочности при сжатии), для низкоцементных — 1350 °С (исходя из минимального значения линейного роста образцов).

По химическому составу обожженные бесцементные и низкоцементные образцы представлены, соответственно: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 52,36 и 53,79 %, SiO<sub>2</sub> — 46,11 и 45,19 %, CaO — 0,09 и 1,12 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,10 и 1,06 %. Теплопроводность муллитокремнеземистых образцов при 400—800 °С составляет 1,237—1,637 Вт/(м·К).

Таким образом, в результате выполненных исследований разработаны технологии и получены специальные вибролитые муллитокремнеземистые бесцементные и низкоцементные огнеупоры, характеризующиеся высокими заданными показателями свойств.

## Выводы

Разработаны технологии изготовления специальных крупногабаритных вибролитых бесцементных (на основе шамота и глинозема) и низкоцементных (на основе шамота, глинозема и высокоглиноземистого цемента) муллитокремнеземистых огнеупоров с заданными свойствами для кладки боковых стен и подины стекловаренных печей и других мест применения. Установлены оптимальные составы шихт. Изучена растекаемость при вибрации бесцементной и низкоцементной масс в зависимости от времени их хранения, в результате чего установлены этапы структурообразования, а также технологические факторы, обеспечивающие качественное вибролитье изделий (время эффективной растекаемости и время «формовочной живучести»). Разработанные бесцементные и низкоцементные огнеупоры по показателям свойств полностью отвечают заданным требованиям: массовая доля  $Al_2O_3$  — 52,58 % и 53,83 %,  $SiO_2$  — 46,11 % и 45,19 %,  $CaO$  — 0,09 и 1,12 %,  $Fe_2O_3$  — 1,10 и 1,06 %; кажущаяся плотность — 2,21 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость — 20,2 % и 20,3 %, предел прочности при сжатии — 68 Н/мм<sup>2</sup> и 69 Н/мм<sup>2</sup>, теплопроводность (при 400—800 °С) 1,237—1,637 Вт/м·К.

## Библиографический список

1. Вибролитой крупногабаритный алюмосиликатный огнеупор для футеровки стекловаренной печи / Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 25—26 апр. 2017 : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 4—5.
2. Исследования по разработке новой технологии производства крупногабаритных изделий методом вибролитья из зернистых масс / Примаченко В. В. // *Повышение качества и стойкости огнеупоров в тепловых агрегатах и снижение их расхода в народном хозяйстве* : всесоюз. науч.-техн. конф., Донецк, 1977 г. : тез. докл. М. : ЦНИИТЭИЧМ, 1977. С. 36—37.
3. Исследование структурно-реологических свойств вибролитых зернистых масс из  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$ , в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Кущенко П. А., Семенов О. М., Шишковский Д. А. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 3—13.
4. Исследования микроструктуры в глиноземистых и глиноземхромксидных суспензиях с добавками диспергаторов / Примаченко В. В., Карякина Э. Л., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 23—33.
5. Исследование влияния некоторых технологических факторов на образование структур в вибролитых крупнозернистых массах корундового состава с до-



бавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. № 111. С. 3—15.

6. Исследование структурно-реологических свойств вибролитой зернистой корундооксидироконийсиликатной массы и освоение технологии изготовления из нее тиглей / Примаченко В. В., Чаплянко С. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Ткаченко Л. П. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 20—26.

7. Исследование влияния диспергирующих глиноземов фирмы «Алматис» на свойства корундошпинельных тиглей / Чаплянко С. В., Устиченко В. А., Примаченко В. В. // *Вісник НТУ «ХПИ»*. Х. : НТУ «ХПИ», 2004. № 40. С. 30—36.

8. Освоение технологии изготовления способом вибролитья сложнофасонного крупногабаритного шибера нового типоразмера / Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 23—29.

9. ISO 1927-4:2012. *Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables*. Geneva : ISO, 2012. 12

10. *Глиноземистый цемент* / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. М. : Стройиздат, 1988. 268 с.

11. Исследование по получению высококачественных вибролитых муллитокорундовых изделий с использованием глиноземов с содержанием  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > 90\%$  различных производителей / Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Грицюк Л. В., Карякина Э. Л. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. № 111. С. 52—61.

## References (transliterated)

1. Primachenko V. V., Shulik I. G., Chaplyanko S. V., Tkachenko L. P. Vibrolitoy krupnogabaritnyy aluminosilikatnyy ogneupor dlya futerovki steklovarennoy pechi [Vibrocast large-size aluminosilicate refractory for glass furnace lining]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprelya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Tech. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 4—5 (in Russian).

2. Primachenko V. V. Issledovaniya po razrabotke novoy tekhnologii proizvodstva krupnogabaritnykh izdeliy metodom vibrolit'ya iz zernistykh mass [Research on the development of a new technology for the production of large-sized products by the method of vibro-casting from granular masses]. *Povysheniye kachestva i stoykosti ogneuporov v teplovykh agregatakh i snizheniye ikh rashoda v narodnom khozyaystve: vsesoyuz. nauch.-tekhnich. konf., Donetsk, 1977 g.: tez. dokl.* [Improving the quality and durability of refractories in thermal units and reducing their consumption in the national economy. Abstracts of All-Union. Sci.-Tech. Conf., Donetsk, 1977]. Moscow: TsNIIChM Publ., 1977, pp. 36—37 (in Russian).

3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Kushchenko P. A., Semenenko O. M., Shyshkovskiy D. A. Issledovaniye strukturno-reologicheskikh svoystv vibrolitnykh zernistykh mass iz  $\text{ZrO}_2$ , stabilizirovannogo  $\text{CaO}$ , v zavisimosti ot vida i kolichstva dispergiruyushchikh dobavok [Structure-rheological properties research of the vibrocast grainy masses from  $\text{CaO}$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ , depending on a dispersants kind and amount]. *Zb. nauk. pr. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*

[Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 3—13 (in Russian).

4. Primachenko V. V., Karjakina E. L., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Issledovaniya mikrostruktury v glinozemistykh i glinozemkromoksidnykh suspenziyakh s dobavkami dispergatorov [Microstructure researches in alumina and alumina-chrome oxide suspensions with dispergate additives] *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2012, no. 112, pp. 23—33 (in Russian).

5. Primachenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grinyova N. I. Issledovaniye vliyaniya nekotorykh tekhnologicheskikh faktorov na obrazovaniye struktur v vibrolitykh krupnozernistykh massakh korundovogo sostava s dobavkoy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [The research of influence some technological factors on structures formation in vibrocast coarse-grained masses of corundum composition with addition  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2011, no. 111, pp. 3—15 (in Russian).

6. Primachenko V. V., Chaplianko S. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Tkachenko L. P. Issledovaniye strukturno-reologicheskikh svoystv vibrolitoy zernisty korundooksidsirkoniysilikatnoy massy i osvoyoeniye tekhnologii izgotovleniya iz neye tigley [The research of structural-rheological properties of vibrocast grained corundumzirconiasilicate mass and manufacturing technology development of crucible]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2013, no. 113, pp. 20—26 (in Russian).

7. Chaplyanko S. V., Ustichenko V. A., Primachenko V. V. Issledovaniye vliyaniya dispergiruyushchikh glinozemov firmy “Almatis” na svoystva korundoshpinel’nykh tigley [Investigation of the influence of dispersing aluminas of the firm “Almatis” on the properties of corundum-spinel crucibles]. *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. Kharkov, NTU “KhPI” Publ., 2004, no. 40, pp. 30—36 (in Russian).

8. Primachenko V. V., Shulik I. G., Chaplianko S. V., Tkachenko L. P. Osvoyeniye tekhnologii izgotovleniya sposobom vibrolit’ya slozhnofazonnogo krupnoga-baritnogo shibera novogo tiporazmera [Development of manufacturing technology of vibrocast method intricate-shaped large-sized gate a new dimension-type]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 23—29 (in Russian).

9. ISO 1927-4:2012. *Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables*. Geneva, ISO, 2012, 12

10. Kuznetsova T. V., Talaber J. *Glinozemistyy tsement* [Alumina cement]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988, 268 p. (in Russian).

11. Primachenko V. V., Shulik I. G., Chaplianko S. V., Gritsyuk L. V., Karjakina E. L. Issledovaniye po polucheniyu vysokokachestvennykh vibrolitykh mullitokorundovykh izdeliy s ispol’zovaniyem glinozemov s soderzhaniyem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > 90\%$  razlichnykh proizvoditeley [Research to obtain high-quality vibrocast mullitecorundum products using alumina containing  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > 90\%$  of different manufacturers]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2011, no. 111, pp. 52—61 (in Russian).

*Канд. техн. наук О. М. Борисенко, д-р техн. наук С. М. Логвінков  
(Харківський національний економічний університет  
імені Семена Кузнеця, м. Харків, Україна)*

## **Дослідження впливу кількості етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцнісні властивості невивпалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів**

### **Вступ**

Основним завданням у технології виготовлення щільних вогнетривів, у тому числі невивпалених магнезіально-вуглецевих, є забезпечення їх високої щільності і міцності та низької пористості, що забезпечує необхідні експлуатаційні властивості вогнетривів [1—4]. Зміцнення структури виробів досягається раціональним вибором компонентного складу вогнетривів [1, 5, 6], режимів їх формування [7—10] та термообробки [1].

Для отримання вогнетривів з високими міцнісними характеристиками в їх виробництві застосовують кремнійорганічні композиції [1, 11], серед яких широке використання набули етилсилікати різних марок [11]. Етилсилікати використовують як у вигляді самостійної добавки у складі вуглецевих мас, так і у вигляді зв'язуючих для вуглецевовмісних складів [11, 12]. При гідролізі етилсилікату різною кількістю води отримують зв'язуючі різного якісного складу, які також використовують у виробництві щільних вогнетривів [12].

У роботах [13—15] доведено, що використання етилсилікату, як модифікатора фенолформальдегідної смоли, та золю на його основі, як модифікатора графіту, у складі невивпалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів призводить до підвищення експлуатаційних характеристик цих матеріалів. Однак, ще недостатньо вивчено кількісний вплив фенолформальдегідної смоли та модифікаторів (етилсилікату та золю на його основі) на міцність магнезіально-вуглецевих вогнетривів.

У даній роботі викладено результати досліджень кількісного впливу етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцність невивпалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів.

## Експериментальна частина

Для виробництва невипалених магнезійно-вуглецевих виробів застосовували такі види сировинних матеріалів: спечений периклаз марки П-90 з масовою часткою MgO не менше 90 %, ГОСТ 10360—85; графіт GE-1 з масовою часткою C 90—98 %, ГОСТ 7478—75; алюмінієвий порошок марки ПА-4 з масовою часткою активного Al не менше 98 %, ГОСТ 6058—73; уротропін (вміст гексаметилтетрааміна 97,4 %); порошкоподібну фенолформальдегідну смолу марки ФР 6227; рідку фенолформальдегідну смолу українського виробництва марки СП 1001 / 2-1, ТУ У 24.1-30634438.002: 2003; етилсилікат марки ЕТС-32, ТУ-6-02-895-86.

Порядок приготування вогнетривкої маси наступний [16]: периклаз фракцій 2—0,5 і 0,5—0 мм перемішували, потім додавали модифіковану рідку фенолформальдегідну смолу, ретельно перемішували, додавали периклаз менше 0,063 мм, перемішували, після цього по черзі додавали компоненти: модифікований графіт, антиоксидант, смолу порошок, уротропін; після додавання кожного компонента ретельно перемішували шихту. Рідку фенолформальдегідну смолу модифікували етилсилікатом, графіт — золам на основі етилсилікату.

Зразки 3×3×3 см пресували на гідравлічному пресі П-125. Після пресування виробу пров'ялювали не менше 3 год. Термообробку зразків проводили в сушильній шафі за температури 180—200 °С з витримкою за максимальної температури дві години.

Досліджували вплив кількості модифікаторів: етилсилікату ( $Z_1 = 0,5 \div 1,5$  %), золю на його основі ( $Z_2 = 0,25 \div 0,75$  %) та рідкої фенолформальдегідної смоли ( $Z_3 = 3,0 \div 4,0$  %) на характеристики міцності (Н/мм<sup>2</sup>) магнезійно-вуглецевих матеріалів з використанням повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup> (ПФЕ).

## Результати та їх обговорення

Роботу виконували в наступному порядку згідно з [17].

Здійснювали кодування змінних факторів (табл. 1) за формулою:

$$X_i = \frac{Z_i - Z_i^0}{\lambda_i}, \quad (1)$$

де  $X_i$  — кодовані змінні,  $Z_i$  — фактор експерименту,  $Z_i^0$  — центр плану,  $\lambda_i$  — інтервал варіювання.

Таблиця 1

## Кодування факторів

Фактори	Верхній рівень, $Z_i^+$	Нижній рівень, $Z_i^-$	Центр, $Z_i^0$	Інтервал варіювання $\lambda_i$	Залежність кодованої змінної від натуральної
$Z_1$	1,5	0,5	1,0	0,5	$X_1 = \frac{Z_1 - 1}{0,5}$
$Z_2$	0,75	0,25	0,5	0,25	$X_2 = \frac{Z_2 - 0,5}{0,25}$
$Z_3$	4,0	3,0	3,5	0,5	$X_3 = \frac{Z_3 - 3,5}{0,5}$

Будували матрицю планування з урахуванням усіх взаємодій і середніх значень відгуку (табл. 2).

Таблиця 2

## Матриця планування для обробки результатів

№	Фактори			Взаємодія факторів				Функція Міцність, Н/мм <sup>2</sup>
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	Середній результат з двох паралельних дослідів
1	+	+	+	+	+	+	+	65,30
2	+	-	+	-	+	-	-	81,05
3	-	+	+	-	-	+	-	51,15
4	+	+	-	+	-	-	-	48,45
5	-	+	-	-	+	-	+	42,00
6	-	-	+	+	-	-	+	62,40
7	+	-	-	-	-	+	+	49,40
8	-	-	-	+	+	+	-	41,40

Відповідно до [17] обчислювали коефіцієнти рівняння регресії, перевіряли обчислені коефіцієнти на значимість, визначивши дисперсію відтворюваності, та отримали рівняння регресії в кодованих змінних, перевіряли отримане рівняння на адекватність та проводили інтерпретацію отриманої моделі:

$$y = 49,8 + 5,1Z_1 - 4,8Z_2 + 7,3Z_3 + 3,5Z_1Z_3 - 1,2Z_2Z_3 - 3,4Z_1Z_2Z_3. \quad (2)$$

Найбільший вплив на збільшення міцності має кількість введеної рідкої фенолформальдегідної смоли, етилсилікату та модифікованої фенолформальдегідної смоли: збільшення кількості фенолформальдегідної смоли та етилсилікату у складі

шихти невивпалених магнєзiально-вуглецевих вогнетривiв призводить до пiдвищення мiцностi цих матерiалiв, також найвищу мiцностi мають зразки на модифiкованiй фенолформальдегiднiй смоли при максимальних значеннях кiлькостi смоли та етилсилiкату. Негативний ефект на збiльшення мiцностi має кiлькiсть введеного золю на основi етилсилiкату: збiльшення кiлькостi золю на основi етилсилiкату у складi шихти невивпалених магнєзiально-вуглецевих вогнетривiв призводить до зменшення мiцностi цих матерiалiв.

## Висновки

Встановлено, що для отримання мiцних невивпалених магнєзiально-вуглецевих вогнетривiв у склад шихти необхідно вводити максимальну кiлькiсть фенолформальдегiдноi смоли (4 %) та етилсилiкату (1,5 %) i мiнимальну кiлькiсть золю на основi етилсилiкату (0,25 %).

## Бiблiографiчний список

1. *Оксидноуглеродистые огнеупоры* / И. Д. Кащеев. М. : Интермет Инжиниринг, 2000. 265 с.
2. Состояние и пути повышения конкурентоспособности огнеупоров, производимых в Украине / Н. А. Закарян // *Новые огнеупоры*. 2006. № 11. С. 76—78.
3. Состояние дел и тенденция развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров / Соловущкова Г. Э. // *Огнеупоры*. 1991. № 4. С. 35.
4. *Свойства и применение огнеупоров* : справ. изд. / И. Д. Кащеев. М. : Теплотехник, 2004. 352 с.
5. Исследование оксидноуглеродистых огнеупоров — направление выработки требований к поставщикам / Серова Я. В., Чудинова Е. В. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2008. № 6. С. 27—32.
6. *Магнезиальные огнеупоры* : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицин, В. А. Кононов. М. : Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
7. Comparison of the characteristics of MgO—C—briks in different pressing methods / Harada T., Matsuura O. // *Taikabutsu*. 2000. Vol. 52, no. 5. P. 266—270.
8. Периклазовые карбонированные огнеупоры гидростатического формообразования для металлургических агрегатов / Суворов С. А., Мусевич В. А., Джангирян В. Г., Резников М. С. // *Новые огнеупоры*. 2006. № 4. С. 59—60.
9. Особенности современных гидравлических прессов для полусухого прессования огнеупоров / Верниковский В. Е. // *Огнеупоры*. 1991. № 1. С. 19—26.
10. Liaoning Dalmond Refractories, новый завод Группы Магнезит в Китае, к 2010 г. достиг плановой мощности в 100 тысяч тонн в год // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2010. № 1—2. С. 67.
11. Принципы и перспективы применения этилсилкатных связей в производстве огнеупоров / Семченко Г. Д. // *Научные и практические результаты*

в технологии и службе огнеупоров : сб. науч. тр. X. : Каравелла, 1996. С. 189—196.

12. Часть 1. Получение связующего для керамического производства зольгель методом. 2. Получение этилсиликатных связующих и их модифицирование / Семченко Г. Д. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 1999. № 3. С. 21—24.

13. Исследование влияния вида кремнийорганического золя на свойства безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / Слепченко О. Н., Майборда А. А., Семченко Г. Д. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2005. № 51. С. 113—118.

14. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты / Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Чиркина М. А., Гасимова И. В. // *Новые огнеупоры*. 2006. № 7. С. 52—55.

15. Влияние фенолформальдегидной смолы отечественного и импортного производства на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / Борисенко О. Н., Чиркина М. А., Семченко Г. Д., Муха А. А. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2007. № 26. С. 128—133.

16. Пат. 79197 Україна, МПК<sup>7</sup> C04B 35/035, C04B 35/622, C04B 35/04, C04B 35/63. *Спосіб виготовлення магнезіально-вуглецевого вогнетриву*. Семченко Г. Д., Слепченко О. М., Соловей Т. В. ; заявник та патентовласник Нац. техн. ун-т «ХП» . № a200509095 ; заявл. 26.09.2005; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.

17. *Планирование эксперимента в технологических исследованиях* / М. С. Винарский, М. В. Лурье. К. : Техника, 1975. 168 с.

## References (transliterated)

1. Kashcheyev I. D. *Oksidnouglerodistyye ogneupory* [Oxide-carbon refractories]. Moscow: Internet Engineering Publ., 2000. 265 p. (in Russian).

2. Zakaryan N. A. Sostoyaniye i puti povysheniya konkurentosposobnosti ogneuporov, proizvodimykh v Ukraine [Condition and ways of increasing the competitiveness of refractories produced in Ukraine]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2006, no. 11, pp. 76—78 (in Russian).

3. Solovushkova G. E. Sostoyaniye del i tendentsiya razvitiya proizvodstva i ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchikh i beskislorodnykh ogneuporov [State of affairs and the trend of development of production and use of carbon-containing and non-oxide refractories]. *Ogneupory* [Refractories], 1991, no. 4, p. 35 (in Russian).

4. Kashcheyev I. D. *Svoystva i primeneniye ogneuporov* [Properties and application of refractories]. Info. ed. Moscow: Teplotekhnik Publ., 2004, 352 p. (in Russian).

5. Serova Ya. V., Chudinova Ye. V. Issledovaniye oksidnouglerodistykh ogneuporov — napravleniye vyrobotki trebovaniy k postavshchikam [Investigation of oxide-carbon refractories is a direction of development of requirements to suppliers]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 2008, no. 6, pp. 27—32 (in Russian).

6. Khoroshavin L. B., Perepelitsin V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nyye ogneupory* [Magnesian refractories]. Info. ed. Moscow: Internet Engineering Publ., 2001. 576 p. (in Russian).

7. Harada T., Matsura O. Comparison of the characteristics of MgO—C—briks in different pressing methods. *Taikabutsu*, 2000, Vol. 52, no. 5, pp. 266—270.

8. Suvorov S. A., Musevich V. A., Dzhangiryan V. G., Reznikov M. S. Periklazovyie karbonirovannyye ogneupory gidrostaticheskogo formoobrazovaniya

dlya metallurgicheskikh agregatov [Periclase carbonated refractories of hydrostatic shaping for metallurgical aggregates]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2006, no. 4, pp. 59—60 (in Russian).

9. Vernikovskiy V. Ye. Osobennosti sovremennykh gidravlicheskikh pressov dlya polusukhogo pressovaniya ogneporov [Features of modern hydraulic presses for semi-dry pressing of refractories]. *Ognepory* [Refractories], 1991. no. 1, pp. 19—26 (in Russian).

10. Liaoning Dalmond Refractories, novyy zavod Gruppy Magnezit v Kitaye, k 2010 g. dostig planovoy moshchnosti v 100 tysyach tonn v god [Liaoning Dalmond Refractories, the new plant of Magnesite Group in China, by 2010 reached the planned capacity of 100 thousand tons per year]. *Ognepory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 2010, no. 1—2, p. 67 (in Russian).

11. Semchenko G. D. Printsipy i perspektivy primeneniya etilsilikatnykh svyazok v proizvodstve ogneporov [Principles and prospects for the use of ethylsilicate bonds in the production of refractories]. *Nauchnyye i prakticheskiye rezul'taty v tekhnologii i sluzhbe ogneporov : sbornik nauchnykh trudov* [Scientific and practical results in the technology and service of refractories: a collection of scientific papers]. Kharkov : Karavella Publ., 1996, pp. 189—196 (in Russian).

12. Semchenko G. D. Chast' 1. Polucheniye svyazuyushchego dlya keramicheskogo proizvodstva zol'-gel' metodom. 2. Polucheniye etilsilikatnykh svyazuyushchikh i ikh modifitsirovaniye [Part 1. Preparation of binder for ceramic production by sol-gel method. 2. Preparation of ethylsilicate binders and their modification] *Ognepory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. 1999, no. 3, pp. 21—24 (in Russian).

13. Slepchenko O. N., Mayboroda A. A., Semchenko G. D. Issledovaniye vliyaniya vida kremniyorganicheskogo zolya na svoystva bezobzhigovykh magnezial'nouglerodistykh ogneporov na fenolformal'degidnoy smole [Investigation of the influence of the silicone organic sol species on the properties of non-firing magnesium carbonaceous refractories on phenol-formaldehyde resin]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"], 2005, no. 51, pp. 113—118 (in Russian).

14. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Chirkina M. A., Gasymova I. V. Vysokoprochnyye periklazouglerodistyye ognepory na fenolformal'degidnoy smole s modifitsirovaniyem razlichnykh komponentov shikhty [High-strength magnesia carbon refractories on phenol-formaldehyde resin with modification of various components of the charge]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2006, no. 7, pp. 52—55 (in Russian).

15. Borisenko O. N., Chirkina M. A., Semchenko G. D., Mukha A. A. Vliyaniye fenolformal'degidnoy smoly otchestvennogo i importnogo proizvodstva na svoystva periklazouglerodistykh ogneporov [Influence of phenol-formaldehyde resin of domestic and imported production on the properties of magnesia carbon refractories]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"], 2007, no. 26, pp. 128—133 (in Russian).

16. Nats. tekhn. un-t "KhPI" [National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"]. *Sposib vyhotovlennya mahnezial'no-vuhletsevoho vohnetryvu* [Method of manufacturing of magnesia carbon refractory]. Inventors: Semchenko G. D., Slepchenko O. M., Solovey T. V. Appl: 2005-09-26, no. a200509095; publ: 2007-05-25, Bull. no. 7. IPC C04B 35/035; C04B 35/622; C04B 35/04; C04B 35/63. Patent Ukraine, no. 79197 (in Ukrainian).

17. Vinarskiy M. S., Lur'ye M. V. *Planirovaniye eksperimenta v tekhnologicheskikh issledovaniyakh* [Planning of the experiment in technological research]. Kiev: Tekhnika Publ., 1975. 168 p. (in Russian).



*Д-р техн. наук О. В. Савцова<sup>1</sup>, д-р. техн. наук С. М. Логвінков<sup>2</sup>,  
канд. техн. наук О. В. Бабіч<sup>1</sup>, Л. С. Кураш<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна;*

*<sup>2</sup>Харківський національний економічний університет  
ім. С. Кузнеця, м. Харків, Україна)*

## **Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки**

### **Вступ**

Процеси фазоутворення матеріалів у системі  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (M—A—S) були детально досліджені та проаналізовані багатьма авторами [1—9], які вказують на те, що кристалізація матеріалів протікає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів. Однак складність структурних перетворень кордієриту, пов'язаних з його складним поліморфізмом та особливістю утворення упорядкованих та неупорядкованих структур при різних температурах, а також зростаючі вимоги до експлуатаційних властивостей високоміцних вогнетривких матеріалів привертають увагу науковців та технологів силікатної промисловості.

При вивченні кристалізації в системі оксид магнію — глинозем — кремнезем Н. А. Торопов та Н. А. Сиражиддінов встановили, що як первинний продукт низькотемпературної кристалізації за температури 800 °С спостерігається метастабільний твердий розчин зі структурою кварцу [4], який є близьким до структури вихідного скла, та його утворення відбувається з подоланням низьких енергетичних бар'єрів. Автори А. М. Калініна та В. Н. Філіппович вказують на кристалізацію у склі складу кордієриту з додаванням 10 мас. %  $TiO_2$  початкової фази  $\mu$ -кордієриту за температури 940 °С та  $\alpha$ -кордієриту за 1060 °С [5]. При цьому кристали  $\mu$ -кордієриту ростуть у вигляді еліпсоїдів обертання, а  $\alpha$ -кордієриту — у вигляді ізометричних призм, які нагадують шестикутник. Використовуючи метод проявлення, М. С. Юріцин [6] встановив кінетичні залежності зародження кристалічних фаз  $\mu$ -кордієриту та X-фази на полірованій діоксидом церію поверхні скла складу кордієриту.

Дослідження характеру фазових перетворень залежно від концентрації каталізаторів кристалізації  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  та температури термічної обробки дозволили встановити, що в стеклах складу (мас. %):  $\text{MgO}$  — 12,03;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 30,37;  $\text{SiO}_2$  — 44,5;  $\text{TiO}_2$  — 12,95;  $\text{ZrO}_2$  — 0,0—5,0 на початковій стадії кристалізується  $\mu$ -кордієрит, який існує в інтервалі 800—1100 °С та поступово розкладається на  $\alpha$ -кварц та шпінель. Починаючи з 900 °С  $\alpha$ -кварц переходить в  $\alpha$ -кристобаліт, який існує в стеклах від 1125 до 1150 °С. Утворення  $\alpha$ -кордієриту відбувається за рахунок хімічної взаємодії шпінелі та  $\alpha$ -кристобаліту. У синтезованому матеріалі за температури 1150 °С присутні фази шпінелі,  $\alpha$ -кордієриту та муліту, що дозволяє зменшити температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) до  $33 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , підвищити температуру деформації ситалів до 1300—1370 °С та їх водостійкість [7].

Авторами [3] досліджено в інтервалі температур 800—1200 °С процес кристалізації стекел кордієритового складу, в якому проведено еквімолярну заміну  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  з вмістом як ініціаторів кристалізації  $\text{MgF}_2$  та  $\text{TiO}_2$ . Виявлено, що кристалізація стекел протікає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів ( $\mu$ -кордієрит), шпінелі  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , сапфірину  $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Утворення  $\alpha$ -кордієриту спостерігається за температур термообробки понад 900 °С. У продуктах багатоборних стекел виявлено тверді розчини X-фази. Показано, що при спільній присутності твердих розчинів, шпінелі та  $\alpha$ -кордієриту в структурі закристалізованого скла можна отримати ситали з ТКЛР  $(12 \div 25) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

Авторами [8] досліджено фазові перетворення в стеклах системи  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  з додаванням оксиду кобальту та нікелю при отриманні оптичних ситалів. Встановлено, що в температурному інтервалі 850—1100 °С кристалізуються метастабільні нанорозмірні кристалічні фази алюмомагнієвої шпінелі, сапфірину, алюмотитанатів магнію, петалітоподібної фази, кварцеподібні тверді розчини, енстатит, кристобаліт і в деяких випадках стабільні кордієрит і рутил. Структура, кількість і хімічний склад фаз залежать від температурно-часового режиму протікання ліквідаційних процесів на стадії попередньої термообробки. За температур вище 1100 °С виділяються стабільні кристалічні фази, кордієрит і рутил. При цьому залежність фазового складу від ліквідаційних процесів, що протікають в процесі попередньої термообробки, зникає. За температури 1200 °С і вище досягається максимальний ступінь кристалізації матеріалу.

Для формування високоміцної структури ситалів у системі М—А—S, які експлуатуються в умовах підвищених термомеханічних навантажень, важливою умовою є забезпечення протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації та наявність поряд з термостійкою фазою кордієриту вогнетривкої високоміцної кристалічної фази муліту. Поряд з цим, кристали повинні бути міцно сполучені один з одним шляхом безпосереднього зростання або через тонкий склопрошарок. З цієї точки зору основним фактором, який визначає міцність ситалів, є морфологія кристалічних фаз та здатність до утворення зв'язків між сусідніми кристалами [10].

Відомо, що в системі М—А—S за невисоких температур кристали муліту ростуть повільно, тоді як при підвищенні температури до 1350 °C спостерігається інтенсивний ріст кристалів; повна мулітизація спостерігається за 1750 °C [9]. Ця обставина може призвести до значного зниження склоподібної складової матеріалу, яка відіграє важливу роль при забезпеченні демпферної функції матеріалу при високошвидкісному ударі.

Авторами [11] встановлено можливість отримання мулітової склокераміки складу (мас. %): CaO — 3; MgO — 9; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 26; SiO<sub>2</sub> — 53; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 9 за температури 900 °C за рахунок фазового розділення. Кількість муліту в діапазоні температур 1100—1200 °C складає близько 20 мас. % розміром більше 4 мкм.

У роботі [12] розроблені високоміцні мулітокордієритові матеріали на основі системи М—А—S з вмістом фаз муліту, шпінелі та кордієриту у кількості 70—80 об. %

Досягнення високої механічної та термічної міцності і вогнестійкості магнійалюмосилікатних матеріалів може бути реалізовано за рахунок забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації вихідного скла з утворенням кристалічних фаз муліту та  $\alpha$ -кордієриту шляхом спрямованої кристалізації скла за ліквідаційним механізмом в умовах двостадійної термічної обробки.

Зважаючи на те, що синтез кордієритвмісних матеріалів супроводжується високими температурами синтезу та вузьким інтервалом спеченого стану, необхідним є зниження температури термічної обробки матеріалів. Для вирішення вказаної проблеми, а також для забезпечення високих технологічних та експлуатаційних властивостей до складу вихідних матеріалів вводили модифікуючі компоненти.

Реалізація об'ємно закристалізованої структури вихідних матеріалів за рахунок введення до складу каталізаторів кристалізації TiO<sub>2</sub> та ZrO<sub>2</sub> дозволить підвищити термоударний опір,

механічну міцність та тріщиностійкість розроблених на їх основі ситалів [7, 13]. Введення до складу матеріалів  $P_2O_5$  дозволить прискорити процеси кристалізації кордієритового скла, а саме, сприятиме утворенню  $\alpha$ -кордієриту, та, поряд з наявністю  $ZnO$ , формуванню тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Разом з цим наявність  $P_2O_5$  у структурі матеріалів дозволить зменшити деформацію зразку та напруг, які виникають при поглинанні енергії удару.

Введення  $CeO_2$  до складу вихідних матеріалів дозволить забезпечити протікання нуклеації та утворення кристалічних фаз в області більш низьких температур, зміцнити структуру матеріалів, перешкодити утворенню  $\mu$ -кордієриту та сприяти утворенню  $\alpha$ -кордієриту [5, 8]. Для зниження щільності та структурної в'язкості вихідних матеріалів до їх складу було введено  $B_2O_3$ ,  $K_2O$  та  $TiO_2$ ; для підвищення ударної в'язкості —  $CaO$ ,  $SrO$  та  $B_2O_3$ .

Проведення термічної обробки в області низькотемпературної кристалізації дозволить: по-перше, забезпечити кристалізацію фаз, які найбільш легко змочуються склом і, як наслідок, найбільш міцно зв'язані зі склом; по-друге, сформувати тонкодисперсну тріщиностійку структуру, що є основною умовою забезпечення високої міцності ситалів [4]. Дослідження фазових перетворень і особливостей кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів в умовах термічної обробки дозволить встановити можливість отримання на їх основі муліто-кордієритових ситалів зі зниженою температурою формування.

У даній роботі наведено результати фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів залежно від умов їх термічної обробки.

## Експериментальна частина

Для встановлення області існування вихідних матеріалів було обрано систему  $K_2O-RO-RO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$ . У ній було обмежено область у наступних концентраційних межах (мас. %):  $K_2O$  0,0—7,0;  $MgO$  9,0—14,0;  $CaO$  0,0—5,5;  $ZnO$  0,0—2,5;  $SrO$  0,0—4,0;  $TiO_2$  2,0—8,0;  $ZrO_2$  0,0—2,5;  $CeO_2$  0,0—0,5;  $Al_2O_3$  20,0—30,0;  $B_2O_3$  0,0—5,0;  $P_2O_5$  0,0—3,0;  $SiO_2$  45,0—53,0. Для виготовлення шихти використовували природну мінеральну сировину (пісок новоселівський, глинозем, циркон, крейда, калієвий польовий шпат), оксиди маркування ХЧ ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ) та інші хімічні сполуки (борна кислота, вуглекислий стронцій, амоній фосфорнокислий двузаміщений).

У даній системі синтезовано матеріали складів серії КСК як основи для одержання ситалів. Матеріали серії КСК були синтезовані в однакових умовах при 1550—1600 °С в корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням в печі впродовж 12 год. Заданий хімічний склад дослідних матеріалів та температура їх синтезу наведено в таблиці, зовнішній вигляд — на рис. 1.

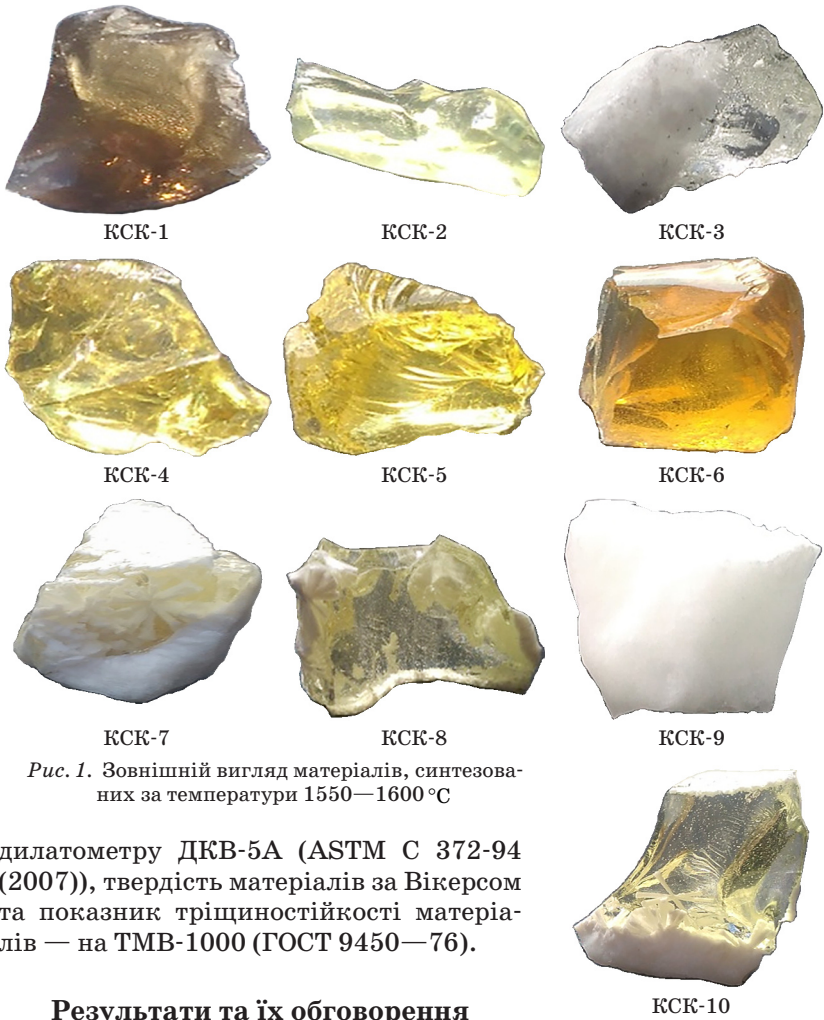
Таблиця

Заданий хімічний склад дослідних матеріалів та температура їх синтезу

Маркування матеріалів	Хімічний склад модельних стекел, мас. %						Температура синтезу, °С
	Фазоутворюючі компоненти			Каталізатори кристалізації	Модифікуючі добавки		
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>				
КСК-1	10	25	50	TiO <sub>2</sub> (2,5)	CaO, K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12,5)	1550	
КСК-2	8	20	52	TiO <sub>2</sub> (2,5)	CaO, K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (17,5)	1550	
КСК-3	12	30	51	TiO <sub>2</sub> (3)	CaO, K <sub>2</sub> O (4)	1600	
КСК-4	14	28	45	TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> (5,5)	CaO, K <sub>2</sub> O (7,5)	1600	
КСК-5	9	27	53	TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZnO (6)	SrO, K <sub>2</sub> O (5)	1600	
КСК-6	13	22	49	TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> (12)	SrO (4)	1550	
КСК-7	11	29	50	TiO <sub>2</sub> , ZnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> (10)	—	1600	
КСК-8	9	27	50	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> (7,5)	SrO, CaO, K <sub>2</sub> O (6,5)	1600	
КСК-9	11	30	53	TiO <sub>2</sub> (2)	SrO (4)	1600	
КСК-10	9	29	51	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (6)	SrO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	1550	

За даними рентгенофазового та петрографічного методів аналізу структура стекел КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6 після варки є аморфною, а КСК-3, КСК-7, КСК-9, КСК-8, КСК-10 — мікрогетерогенною, матеріал КСК-9 є повністю знепрозореним (рис. 1), в матеріалах КСК-7, КСК-8 та КСК-10 є тонкі призми кристалів муліту, які сполучені у снопоподібні агрегати.

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічний (дериватограф системи Паулік—Паулік—Ердей), градієнтно-термічний (градієнтна трубчаста піч), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E). Вогнетривкість визначали за методом пірометричних конусів за ГОСТ 4069—69. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) встановлювали з використанням кварцового



*Рис. 1.* Зовнішній вигляд матеріалів, синтезованих за температури 1550—1600 °С

дилатометру ДКВ-5А (ASTM С 372-94 (2007)), твердість матеріалів за Вікерсом та показник тріщиностійкості матеріалів — на ТМВ-1000 (ГОСТ 9450—76).

### **Результати та їх обговорення**

Для дослідних матеріалів було проведено дослідження фазових перетворень і особливостей кристалізації залежно від температури термічної обробки в інтервалі температур 800—1250 °С з використанням градієнтно-термічного методу аналізу.

Особливості формування структури матеріалів чітко простежуються за даними петрографічного, градієнтно-термічного та диференційно-термічного методів аналізу. Для всіх дослідних матеріалів у широкому інтервалі температур  $\approx 800\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  спо-

стерігається опалесценція, яка може вказувати на формування зародків майбутніх кристалів, зокрема, за ліквідаційним механізмом. Зміщення опалесценції в низькотемпературну область 800—850 °С для матеріалів групи I КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6 та групи II КСК-10 пов'язано, можливо, з вмістом у їх складі В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, СеО<sub>2</sub> і ZnO.

Початок кристалізації дослідних матеріалів спостерігається в області температур 850—900 °С. Як первинні кристалічні фази низькотемпературної кристалізації за вказаних температур спостерігаються тверді розчини зі структурою кварцу, які ідентифіковано за дифракційним максимумом (0,332 нм). Загалом підвищення температури випалу починаючи з 900—1150 °С призводить до утворення твердих розчинів на основі  $\alpha$ -кордіериту у кількості 40—60 об. % за наступним механізмом. Починаючи з 900 °С  $\alpha$ -кварц переходить в  $\alpha$ -кристобаліт. Формування твердих розчинів на основі  $\alpha$ -кордіериту відбувається за рахунок хімічної взаємодії шпінелі та  $\alpha$ -кристобаліту за температури вище 1000 °С.

У синтезованих матеріалах групи I формування основної частини кристалічної фази спостерігається в області температур 1050—1100 °С. Виняток складає матеріал КСК-3, який кристалізується за температури 1150 °С. Це пов'язано зі значним кількісним вмістом кристалічної фази  $\alpha$ -кордіериту після синтезу. Вказані особливості структури даного матеріалу позначаються і на характері його кристалізації при термічній обробці. Так, найвищим вмістом кристалічної фази (60 об. %) характеризуються матеріали КСК-3 та КСК-5, які розміщені у висококремнеземистій області; найнижчим (30 об. %) — матеріали КСК-4 та КСК-6, які є інвертними. Для матеріалів групи II інтенсивне формування твердих розчинів на основі муліту (50—60 об. %) спостерігається за температури 1150 °С. Подальше підвищення температури для матеріалів групи I КСК-1, КСК-7 до 1100 °С, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-6 до 1150 °С та матеріалу групи II КСК-8 до 1150 °С не позначається на вмісті кристалічної фази, а лише призводить до збільшення розміру кристалів до 3—5 мкм. Це позначається на розміщенні структури та, як наслідок, призводить до втрати експлуатаційних властивостей матеріалів. Вказана тенденція спостерігається для усіх матеріалів при подальшій обробці до 1200—1250 °С. Тому вказаний інтервал на рис. 2, який схематично відображає особливості кристалізації дослідних матеріалів, відсутній.

Дані диференційно-термічного аналізу свідчать, що дослідні матеріали відрізняються температурним інтервалом склування

Марку- вання	Температура, °С									
	Вихідний матеріал	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	
КСК-1										
КСК-2										
КСК-3										
КСК-4										
КСК-5										
КСК-6										
КСК-7										
КСК-8										
КСК-9										
КСК-10										

Рис. 2. Схема фазових перетворень та особливостей кристалізації в матеріалах серії КСК за термічної обробки (умовні позначки до рис. див. на с. 57 внизу)



$T_g - T_f$  залежно від вмісту флюсуючих, лужних та тугоплавких компонентів, зокрема,  $B_2O_3$ ,  $K_2O$  та  $Al_2O_3$ . Для прикладу на рис. 3 наведено термограми матеріалів КСК-1, КСК-4, КСК-5, КСК-7 та КСК-10.

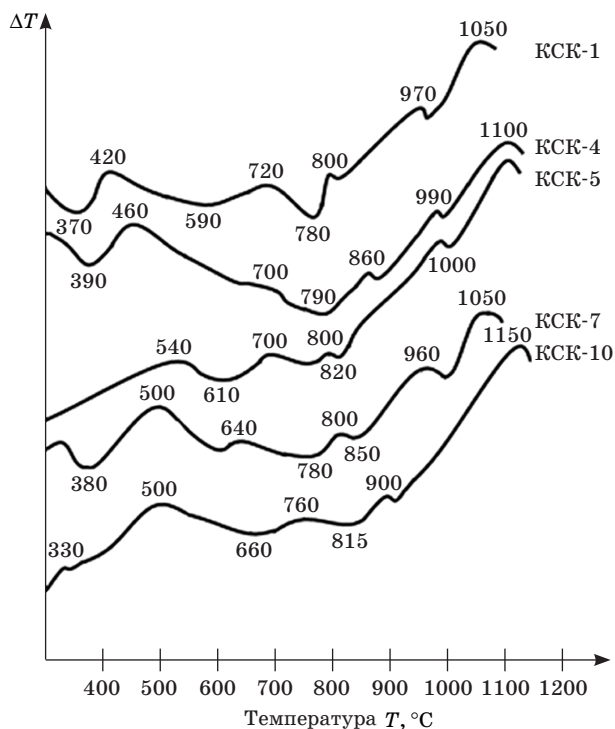


Рис. 3. Термограми (ДТА) матеріалів КСК

Умовні позначки до рис. 2 (див. с. 56)

— кристалічна фаза відсутня (прозора);  — мікрогетерогенні (знепрозорені);  — гетерогенна структура (прозора з наявністю кристалів розміром  $> 0,1$  мм);  — гетерогенна структура (опалесцентна з наявністю кристалів розміром  $> 0,1$  мм);  — мікрогетерогенні (опалесцентні);  — об'ємна кристалізація 10 об. %,  — об'ємна кристалізація 15 об. %;  — об'ємна кристалізація 20 об. %;  — об'ємна кристалізація 25 об. %;  — об'ємна кристалізація 30 об. %;  — об'ємна кристалізація 35 об. %;  — об'ємна кристалізація 40 об. %;  — об'ємна кристалізація 45 об. %;  — об'ємна кристалізація 50 об. %;  — об'ємна кристалізація 60 об. %.

Для дослідних матеріалів характерними є три піки екзо-ефектів в областях, які, за даними авторів [2], ідентифікуються як: область I — температур ненасичених та насичених гомогенних твердих розчинів (800—900 °С); область II — температур насичених та пересичених гомогенних твердих розчинів (900—1000 °С); область III — температур лабільних твердих розчинів гексагонального  $M_4A_5S_{10}$  та моноклінного  $M_4A_5S_2$  (1050—1150 °С).

Для дослідних матеріалів у низькотемпературній області I швидкість утворення зародків значна, а швидкість лінійного росту кристалів — мала. Для дослідних матеріалів групи I за температур 800—860 °С спостерігаються незначні екзотермічні ефекти. Менш інтенсивні максимуми на рентгенограми на термограмі вказують на появу зародків кристалізації у вказаній області температур, яка співпадає з областю опалесценції матеріалів, що пройшли термічну обробку у градієнтній печі (рис. 2). Саме завдяки появі зародків в області I обумовлено інтенсивне виникнення на другому етапі в області II первинних та вторинних кристалічних фаз з тонкокристалічною структурою. На третьому етапі в області III відбувається інтенсивний ріст кристалів, які рівномірно розподілені в об'ємі, та кристалізація залишкового скла. Про формування тонкодисперсної ситалізованої структури в області температур 1100—1150 °С свідчать високі стрімкі піки на термограмах матеріалів КСК-5 та КСК-10, які відрізняються однаковим вмістом фазоутворюючих оксидів (таблиця).

Зниження сумарного вмісту фазоутворюючих оксидів для матеріалів КСК-1 та КСК-4 призводить до зниження кристалізаційної здатності, на що вказують незначні піки екзоэффектів для даних матеріалів при порівнянні з матеріалом КСК-5. Для матеріалу КСК-7 найвищий вміст  $Al_2O_3$  серед матеріалів групи I позначається на формуванні муліто-кордієритових твердих розчинів за температур 1050—1110 °С. Однак зміщення вказаного інтервалу в низькотемпературну область, зокрема, за рахунок введення  $ZnO$ ,  $P_2O_5$ , знижує інтенсивність фазоутворення при термічній обробці. Тоді як для матеріалу КСК-5 вказаний механізм реалізується з більшою інтенсивністю вже за 1100 °С за рахунок введення  $SeO_2$ ,  $ZnO$ . Для матеріалу КСК-10 формування ситалізованої структури з наявністю як основної кристалічної фази твердих розчинів на основі муліту за 1150 °С реалізовано при співвідношенні мол. %  $2,0MgO : 2,5Al_2O_3 : 7,6SiO_2$ . Забезпеченням тонкодисперсної об'ємно закриталізованої структури для даного матеріалу є, зокрема, співвідношення фазоутворюю-

ючих оксидів, наявність та вміст каталізаторів кристалізації  $\Sigma$  ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) = 6,0 мас. %.

Отже, процес кристалізації для дослідних матеріалів є ступінчастим, а послідовність появи фаз та фазових переходів є традиційною для системи М—А—S. Залежно від вмісту та співвідношення фазоутворюючих компонентів, каталізаторів кристалізації та продуктів кристалізації матеріали можна розділити на групи: I група: матеріали КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6 КСК-7; II група: матеріали КСК-8, КСК-9, КСК-10.

Дослідження процесів фазових перетворень та кристалізації матеріалів груп I та II дозволило встановити, що вони відрізняються не тільки послідовністю появи кристалічних фаз, але й температурами та швидкістю утворення кристалічних зародків, а також швидкістю лінійного росту кристалів. На механізм кристалізації в процесі термічної обробки значною мірою впливає наявність кристалів після варки. Для вихідних матеріалів групи II КСК-8 КСК-9 та КСК-10, які характеризуються мікрогетерогенністю та наявністю тонких призм кристалів муліту, сполучених у снопоподібні агрегати, після термічної обробки за температури 1150 °C основною кристалічною фазою є тверді розчини на основі муліту. Для матеріалів КСК-3 та КСК-7, які мають подібну структуру, після термічної обробки вміст муліту значно знижується,  $\alpha$ -кордіериту — підвищується. Це пов'язано з наближенням стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів до такого, як для кордіериту для матеріалів групи I.

Одержані матеріали серії КСК за керамічною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки (I стадія — 800—850 °C, 5 год; II стадія — 1050—1150 °C, 5 год) характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю основних кристалічних фаз  $\alpha$ -кордіериту (20—75 об. %), муліту (2—80 об. %), шпінелі (0—20 об. %) із загальним вмістом 30—85 об. %.

За результатами дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації як оптимальний за характером структури було обрано матеріал КСК-10. Наявність гомогенних зародків кристалів муліту у складі вихідного матеріалу та протікання процесу зародкоутворенням за температури 850 °C забезпечує на другій стадії термічної обробки для даного матеріалу наявність кристалів муліту розміром 1,0 мкм у кількості 80 об. %, що разом з прошарками скла, які виконують роль демпфера, є запорукою високої міцності матеріалу.

Формування ситалізованої високоміцної структури на основі твердих розчинів муліту призводить до блокування мікро-

тріщин, що суттєво позначається на підвищенні в'язкості руйнування матеріалу (до  $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ). Забезпечення високих міцнісних (твердість за Віккерсом  $10,4 \text{ ГПа}$ , міцність на стиснення  $850 \text{ МПа}$ ), термічних (вогнетривкість  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , ТКЛР  $\alpha_{(20-700\text{ }^\circ\text{C})} \cdot 10^7 = 54 \text{ град}^{-1}$ ) показників поряд з низькою щільністю ( $\rho = 2,8 \text{ г/см}^3$ ) дозволить використовувати розроблений матеріал у складі композиційних бронеелементів для захисту легкоброньованої техніки.

## Висновки

У результаті проведених досліджень проаналізовано особливості кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів та вплив модифікуючих добавок на процеси фазоутворення в системі  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Обґрунтовано вибір магнійалюмосилікатної системи та каталізаторів кристалізації для синтезу високоміцних матеріалів. Досліджено механізм кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів в умовах термічної обробки з різним вмістом та співвідношенням фазоутворюючих компонентів.

Виявлено фактори, які обумовлюють формування тонкодисперсної об'ємно закриталізованої структури в умовах двостадійної термічної обробки та забезпечення високого рівня міцності матеріалів у згаданій магнійалюмосилікатній системі: співвідношення фазоутворюючих оксидів (при співвідношенні мол. %  $2,0\text{MgO}:2,5\text{Al}_2\text{O}_3:7,6\text{SiO}_2$ ); тип та вміст каталізаторів кристалізації ( $\Sigma (\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5) = 6,0 \text{ мас. \%}$ ), температурно-часовий режим термічної обробки вихідних матеріалів (I стадія —  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 год; II стадія —  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 год).

Встановлено, що забезпечення високих експлуатаційних характеристик (в'язкість руйнування  $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , твердість за Віккерсом  $10,4 \text{ ГПа}$ , вогнетривкість  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та зниженої собівартості за рахунок термічної обробки за температури  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  розроблених високоміцних магнійалюмосилікатних матеріалів на основі вітчизняної сировини дозволяє вважати їх перспективними щодо експлуатації в умовах дії високоенергетичних засобів ураження зі значною проникною здатністю.

## Бібліографічний список

1. *Кордиерит — перспективний матеріал* / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. Новосибирск : Изд-во СОРАН, 1999. 166 с.
2. Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова и др. // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 3. С. 723—732.

3. Исследование процесса кристаллизации стекол системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$  для синтеза кордиеритовых ситаллов / Меликсетян Л. Е., Кумкумаджян Е. В., Макунян Г. Г., Князян Н. Б. // *Тр. Кольского научного центра РАН*. 2015. № 5 (31). С. 112—116.

4. Стеклообразование и кристаллизация в системе окись магния—глинозем—кремнезем / Н. А. Торопов, Н. А. Сираждинов // *Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах* : науч. изд. / Ин-т химии силикатов АН СССР ; ред.: Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. М. ; Л. : Наука, 1965. С. 193—200.

5. Катализованный зародок кристаллов  $\alpha$ - и  $\mu$ -кордиерита в титаново-кордиеритовом стекле / Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н., Полякова И. Г. // *Катализованный кристаллизация стекла*. М. : Изд-во АН СССР, 1986. С. 90—93.

6. Crystal nucleation on the surface of cordierite glass / Yuritsin N. S., Fokin V. M., Kalinina A. M., Filipovich V. N. // *Ceramic Transactions*. Vol. 30. Nucleation and crystallization in liquids and glasses. Westerville, Ohio: Amer. Ceram. Soc. 1993. P. 379—382.

7. Влияние  $ZrO_2$  на фазовые превращения при синтезе кордиеритовых ситаллов / Воропаева М. В., Кучина М. А., Орлова Л. А., Алексеева Л. А. // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28, № 8. С 21—24.

8. Исследование фазовых превращений в титансодержащих магниевоалюмосиликатных стеклах и ситаллах для диффузных отражателей / Борткевич А. В., Дымшиц О. С., Жилин А. А. и др. // *Оптический журнал*. 2002. Т. 69, № 8. С. 80—87.

9. *Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы* / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. Минск : Беларус. навука, 2013. 385 с.

10. *Структурные преобразования в стеклах при повышенных температурах* : науч. изд. / Ин-т химии силикатов АН СССР; ред.: Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. М. ; Л. : Наука, 1965. 259 с.

11. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles / F. J. Torres, E. R. de Sola, J. Alarcón // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352, iss. 21—22. P. 2159—2165. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.038.

12. Високоміцні муліто-кордіеритові матеріали спеціального призначення // О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. В. Бабіч та ін. // *Технологія і применение огнеупорів і технічної кераміки в промисленості* : междунар. науч.-техн. конф., Харків, 25—26 апр. 2017 : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 47—48.

13. Primary phase formation in a  $MgO-Al_2O_3-SiO_2+ZrO_2/TiO_2$  glass ceramic / R. Kranold, U. Lembe // 18th Int. Congr. Glass, San Francisco, Calif., ICG 18 Meet. Cuide, (July 5—10, 1998). Westerville, Ohio, 1998. P. AB 59.

## References (transliterated)

1. Avvakumov E. G., Gusev A. A. *Kordierit — perspektivnyy material* [Cordierite is a promising material]. Novosibirsk: Izd-vo SORAN Publ., 1999. 166 p. (in Russian).

2. Logvinkov S. M., Semchenko G. D., Shabanova G. N. et al. Printsipy nanostukturirovaniya i vysokotemperaturnogo uprochneniya materialov v mnogokomponentnykh oksidnykh sistemakh [Principles of nanostructuring and high-temperature hardening of materials in multicomponent oxide systems]. *Fizika i khimiya tverdogo tila* [Physics and chemistry of solids], 2010, vol. 11, no. 3, pp. 723—732 (in Russian).

3. Meliksetyan L. E., Kumkumadzhyan E. V., Makunyan G. G., Knyazyan N. B. Issledovanie protsessa kristallizatsii stekol sistemy  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$  dlya sinteza kordieritovykh sitallov [Investigation of the process of crystallization of glasses

of the  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  system for the synthesis of cordierite glass cells]. *Tr. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proc. Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015. no. 5 (31), pp. 112 — 116 (in Russian).

4. Toropov N. A., Sirazhiddinov N. A. Stekloobrazovanie i kristallizatsiya v sisteme okis' magniya—glinozem—kremnezem [Glass formation and crystallization in the magnesium oxide — alumina — silica system]. *Strukturnyye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh. Nauchnoe izdanie* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures. Scientific publication]. In: *t khimii silikatov AN SSSR* [Institute of Silicate Chemistry, USSR Academy of Sciences]; ed.: N. A. Toropov, E. A. Poray-Koshits. Moscow, Leningrad: Nauka Publ., 1965, pp. 193—200 (in Russian).

5. Kalinina A. M., Fokin V. M., Filipovich V. N., Polyakova I. G. Katalizirovannoye zarozhdeniye kristallov  $\alpha$ - i  $\mu$ -kordiyerita v titanovokordiyeritovom stekle [Catalyzed nucleation of  $\alpha$ - and  $\mu$ -cordierite crystals in titanium-cordierite glass]. *Katalizirovannaya kristallizatsiya stekla* [Catalyzed crystallization of glass]. Moscow: Izd-vo AN SSSR [Publishing House of the USSR Academy of Sciences], 1986, pp. 90—93 (in Russian).

6. Yuritsin N. S., Fokin V. M., Kalinina A. M., Filipovich V. N. Crystal nucleation on the surface of cordierite glass. *Ceramic Transactions*, vol. 30. *Nucleation and crystallization in liquids and glasses*. Westerville, Ohio: Amer. Ceram. Soc., 1993, pp. 379—382.

7. Voropayeva M. V., Kuchina M. A., Orlova L. A., Alekseyeva L. A. Vliyanie  $\text{ZrO}_2$  na fazovyye prevrashcheniya pri sinteze kordieritovykh sitallov [Influence of  $\text{ZrO}_2$  on phase transformations in the synthesis of cordierite glass cells]. *Uspekhi v khimii i khim. tekhnologii* [Successes in Chemistry and Chemical Technology], 2014, vol. 28, no. 8, pp. 21—24 (in Russian).

8. Bortkevich A. V., Dymshits O. S., Zhilin A. A. et al. Issledovaniye fazovykh prevrashcheniy v titanosoderzhashchikh magniyevoalyumosilikatnykh steklakh i sitalakh dlya diffuznykh otrazhateley [Investigation of phase transformations in titanium-containing magnesium aluminum silicate glasses and sital for diffuse reflectors]. *Opticheskiy zhurnal* [Optical Journal], 2002. vol. 69, no. 8, pp. 80—87 (in Russian).

9. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova Ye. M. *Ogneupornyye i tugoplavkie keramicheskie materialy* [Refractory and refractory ceramic materials]. Minsk: Belarus. Navuka Publ., 2013. 385 p. (in Russian).

10. *Strukturnyye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh. Nauch. izd.* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures. Sci. ed.]. In: *t khimii silikatov AN SSSR* [Institute of Chemistry of Silicates of the Academy of Sciences of the USSR]; ed.: N. A. Toropov, Ye. A. Poray-Koshits. Moscow, Leningrad: NaukaPubl., 1965. 259 p. (in Russian).

11. Torres F. J., de Sola E. R., Alarcón J. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, iss. 21—22, pp. 2159—2165. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.038.

12. Savvova O. V., Voronov G. K., Babich O. V. et al. Vysokomitsni mulito-kordiyeritovi materialy spetsial'noho pryznachennya [High-strength mulito-cordierite materials of special purpose]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprel'ya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci. Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 47 — 48 (in Ukrainian).

13. Kranold R., Lembe U. Primary phase formation in a  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2$  glass ceramic. 18th Int. Congr. Glass, San Francisco, Calif., ICG 18 Meet. Cuide, (July 5—10, 1998). Westerville, Ohio, 1998. P. AB 59.

*Канд. техн. наук И. Г. Шулик, канд. техн. наук Т. Г. Гальченко,  
Е. Б. Процак, Л. В. Белик  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование влияния вида и количества добавки новых активных глиноземов на свойства изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в результате ранее выполненных исследований разработана технология изготовления методом вибролитья безобжиговых изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы с добавками активного глинозема марки СТС-40 и диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 фирмы «Almatix GmbH» (Германия) [1—4]. Указанные изделия изготавливаются и успешно эксплуатируются в рабочем слое футеровки промышленных реакторов на одном из украинских заводов-производителей технического углерода, обеспечивая проведение интенсифицированного технологического процесса производства последнего при температуре службы 1850 °С.

В последнее десятилетие рядом фирм разработаны новые активные глиноземы и эффективные диспергирующие добавки [5—9], обеспечивающие изготовление высококачественных огнеупоров с улучшенными служебными характеристиками.

При проведении исследований в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» широко применяются указанные современные эффективные сырьевые материалы и добавки [10—15].

Целью настоящей работы является дальнейшее совершенствование технологии изготовления методом вибролитья безобжиговых изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной смеси путем введения в нее добавки новых активных глиноземов, разработанных немецкими производителями в последние годы. К основным преимуществам этих активных глиноземов относят то, что при их использовании обеспечивается повышение механической и ударной прочности, химической

стойкости, соблюдение высокой точности размеров огнеупорных изделий, и в конечном итоге — более длительный срок службы огнеупоров у потребителя.

В настоящей статье приведены результаты этих исследований.

### Экспериментальная часть

Для проведения лабораторно-технологических исследований использовали следующие исходные сырьевые материалы: плавный корунд фракции  $< 5$  мм, характеризующийся водопоглощением 5,6 %, открытой пористостью 17,6 %, кажущейся плотностью 3,12 г/см<sup>3</sup>, изготавливаемый ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью частиц 7526 см<sup>2</sup>/г, пределом прочности при сжатии после 7 суток гидратационного твердения 89 Н/мм<sup>2</sup>, имеющий начало схватывания 0—50 часа, конец — 3—00 часа, изготавливаемый ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex 34) фирмы «Hungaricum Aluminium Production and Trade Limited Company by Shares» (Венгрия); оксид хрома марки ОХП-1 Актюбинского завода хромовых соединений (Республика Казахстан) с преобладающим размером частиц  $< 2$  мкм, максимальным —  $\sim 2$  мкм; активный глинозем марки СТС-40 (реактивный бимодальный) с удельной поверхностью частиц 4,8 м<sup>2</sup>/г и преобладающим размером частиц  $\leq 4$  мкм, максимальным —  $\sim 10$  мкм; диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 фирмы «Almatis GmbH» (Германия) со средним размером частиц  $\sim 4—8$  мкм, максимальным —  $\sim 15—20$  мкм; новые активные глиноземы марок NABALOX NO 635 (реактивный бимодальный) с удельной поверхностью частиц 5,0 м<sup>2</sup>/г и средним размером зерен  $\sim 1,5$  мкм и NABALOX NO 713-10MF (сверхреактивный мономодальный) с удельной поверхностью частиц 7,0 м<sup>2</sup>/г, средним размером зерен  $\sim 0,8$  мкм фирмы «Nabaltec AG» (Германия). Химический и фазовый составы исходных материалов, используемых при проведении данной работы, приведены в табл. 1.

Для проведения исследований готовили низкоцементные бетонные массы 7 составов, вещественный состав которых приведен в табл. 2.

В качестве тонкомолотой составляющей использовали смесь предварительно тонко измельченного до преобладающего размера частиц  $\sim 4—8$  мкм  $\sim 90$  % (об.) с максимальным



Таблица 1

## Химический и фазовый составы применяемых исходных материалов

Наименование материалов	Химический состав, %						Фазовый состав, об. %		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δm <sub>прк</sub>	корунд α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	щелочной β-глинозем
1. Плавленый корунд*	99,20	Нет	0,25	Следы	0,27	0,20	0,20	~93—95	~5—7
2. Глинозем марки Salox M-SI (ALO-Ех34)**	99,65	—	+ K <sub>2</sub> O 0,25	0,02 MgO 0,02	0,05	0,02	—	~95—97	~3—5
3. Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73*	74,60	Не опр.	Не опр.	23,30	0,73	0,28	—	CA <sub>2</sub> ~91	CA ~4—5
4. Оксид хрома марки ОХП-1*	—	99,00	—	—	—	—	0,15	—	—
5. Глинозем марки ADS-1**	75,64	Не опр.	+ K <sub>2</sub> O 0,02	2,0	0,42	0,01	21,0	~98—99	~1—2
6. Глинозем марки ADW-1**	80,10	Не опр.	+ K <sub>2</sub> O 0,03	1,35	0,50	0,01	18,0	~98—99	~1—2
7. Глинозем марки СТС-40**	99,80	Не опр.	0,08	0,02	0,03	0,02	—	—	—
8. Глинозем марки NABALOX NO 635**	99,60	Нет	+ K <sub>2</sub> O 0,20	—	0,05	0,03	—	~96	<1
9. Глинозем марки NABALOX NO 713-10 MF**	99,70	Нет	—	—	0,05	0,03	—	~95	—

\* По данным химического анализа, выполненного в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

\*\* По данным каталога фирмы-производителя.

Таблица 2

## Составы низкоцементной корундовой хромосодержащей бетонной массы

Наименование компонентов массы	Номер состава, содержание компонентов в бетонной массе, %						
	1 (базовый состав)	2	3	4	5	6	7
Плавленный корунд с максимальным размером зерна 5 мм	+	+	+	+	+	+	+
Глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Eх 34)	+	+	+	+	+	+	+
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	+	+	+	+	+	+	+
Оксид хрома марки ОХП-1	+	+	+	+	+	+	+
Активный глинозем:							
марки СТС-40	5	-	-	-	-	-	-
марки NABALOX NO 635	-	3	5	8	-	-	-
марки NABALOX NO 713-10 MF	-	-	-	-	3	5	8
диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 в соотношении 1:1*	+	+	+	+	+	+	+

\* Вводится сверх 100 %.

размером — ~ 30 мкм глинозема марки Salox M-S1 (ALO-Eх 34) и высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью частиц 7526 см<sup>2</sup>/г, полученную путем совместного смешения этих компонентов (взятых в заданном соотношении) в шаровой мельнице. Добавки оксида хрома, глинозема марки СТС-40 и глиноземов марок NABALOX NO 635 или NABALOX NO 713-10 MF в тонкомолотую составляющую вводили в товарном виде в шаровую мельницу. Добавку активного глинозема марки СТС-40 вводили в оптимальном количестве 5 % [2] взамен тонкоизмельченного глинозема марки Salox M-S1 (ALO-Eх 34). Добавку новых активных глиноземов марок NABALOX NO 635 или NABALOX NO 713-10 MF вводили в тонкомолотую составляющую в количестве 3, 5 или 8 % также взамен эквивалентного количества тонкоизмельченного глинозема марки Salox M-S1 (ALO-Eх 34), добавку диспергирующих глиноземов вводили в требуемом количестве сверх 100 %. Увлажненную водопроводной водой крупнозернистую составляющую низкоцементной бетонной массы смешивали с тонкомолотой составляющей, содержащей вышеуказанные добавки оксида хрома, активного и диспергирующих глиноземов. Фактическая влажность всех масс составляла 4,5 %.

Изготовление лабораторных образцов в виде куба с размером грани 40 мм осуществляли методом вибротитья при амплитуде колебаний вибростола 0,5 мм и частоте 50 Гц.

Для обеспечения процесса твердения образцов на гидравлическом вяжущем их выдерживали во влажных условиях в течение 3, 7 и 28 суток, после чего сушили в сушильном электрическом шкафу при температуре 110 °С и обжигали при температуре 1580 °С в газопламенной печи периодического действия с изотермической выдержкой при конечной температуре обжига в течение 6 ч.

Химический состав исходных сырьевых материалов определяли методом химического анализа по действующим ГОСТам. Контроль тонины помола и фазовый состав материалов осуществляли петрографическим методом под микроскопом МИН-8 с помощью окуляр-микрометра<sup>1</sup>.

Определение показателей свойств образцов осуществляли согласно стандартам Украины: предел прочности при сжатии безобжиговых высушенных при температуре 110 °С после их твердения во влажных условиях в течение 3, 7 и 28 суток и обожженных образцов, высушенных при температуре 110 °С после их твердения во влажных условиях в течение 7 суток, — по ГОСТ 4071.1—94, открытую пористость и кажущуюся плотность обожженных образцов — по ГОСТ 2409—95 (ДСТУ ISO 5017:2014).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость значений предела прочности при сжатии высушенных при 110 °С образцов после их твердения во влажных условиях в течение 3, 7 и 28 суток, содержащих добавки новых активных глиноземов марок NABALOX NO 635 и NABALOX NO 713-10MF в сопоставлении с этими показателями образцов базового состава, содержащего глинозем марки СТС-40.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что закономерность изменения предела прочности при сжатии высушенных безобжиговых образцов, содержащих добавку реактивного бимодального или сверхреактивного мономодального глинозема, одинакова. С увеличением продолжительности гидратационного твердения от 3 до 7 и 28 суток предел прочности при сжатии образцов всех исследованных составов возрастает, достигая максимальных значений после 28 суток

<sup>1</sup> Выполнено петрографом Т. Г. Тишиной.

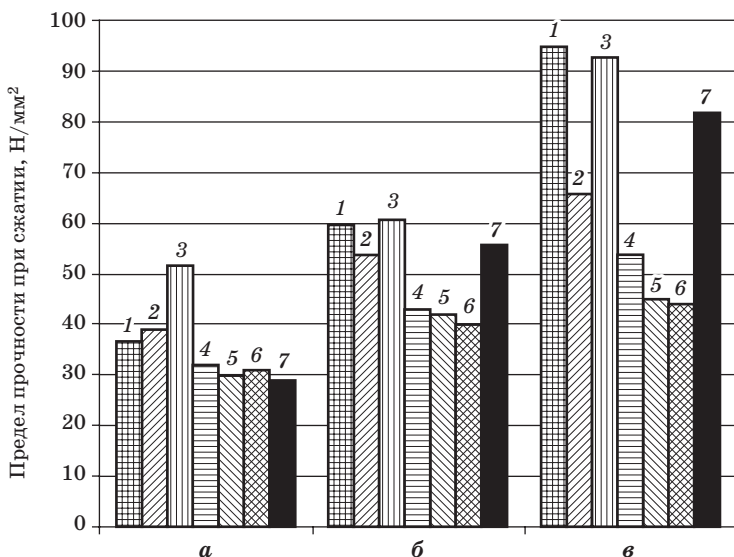


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии высушенных при 110 °С образцов от времени их твердения во влажных условиях в течение 3 (а), 7 (б), 28 (в) суток с добавкой активного глинозема:

- 1 — 5 % бимодального реактивного реактивного глинозема марки СТС-40 (базовый состав);
- 2, 3, 4 — 3, 5, 8 % нового бимодального реактивного глинозема марки NABALOX NO 635;
- 5, 6, 7 — 3, 5, 8 % нового мономодального сверхреактивного глинозема марки NABALOX NO 713-10 MF

гидратационного твердения. Это упрочнение образцов на гидравлически твердеющем вяжущем происходит в результате гидратации основных минералов цемента —  $CA_2$  и  $CA$  с образованием кристаллогидратов алюминатов кальция и  $Al(OH)_3$ . Максимальной прочностью, составляющей 52, 61 и 93 Н/мм<sup>2</sup> после 3, 7 и 28 суток твердения во влажных условиях, соответственно, среди исследуемых образцов характеризуются образцы, содержащие добавку 5 % нового реактивного бимодального глинозема марки NABALOX NO 635 (состав 3). Следует отметить также наиболее высокую прочность при сжатии (52 Н/мм<sup>2</sup>) после 3 суток гидратационного твердения этих образцов, что, по-видимому, обусловлено более активным протеканием процесса начала образования кристаллогидратов алюминатов кальция и  $Al(OH)_3$ . Образцы, содержащие добавку нового реактивного бимодального глинозема марки NABALOX NO 713-10MF, по прочностным характеристикам уступают вышеуказанным образцам

даже при большем количестве (8 %) его введения. Значения предела прочности при сжатии этих образцов (состав 7) изменяется от 29 до 56 и 82 Н/мм<sup>2</sup> после 3, 7, 28 суток гидратационного твердения.

Зависимость открытой пористости, кажущейся плотности, предела прочности при сжатии образцов, обожженных при 1580 °С, от вида и количества добавки активного глинозема приведена на рис. 2.

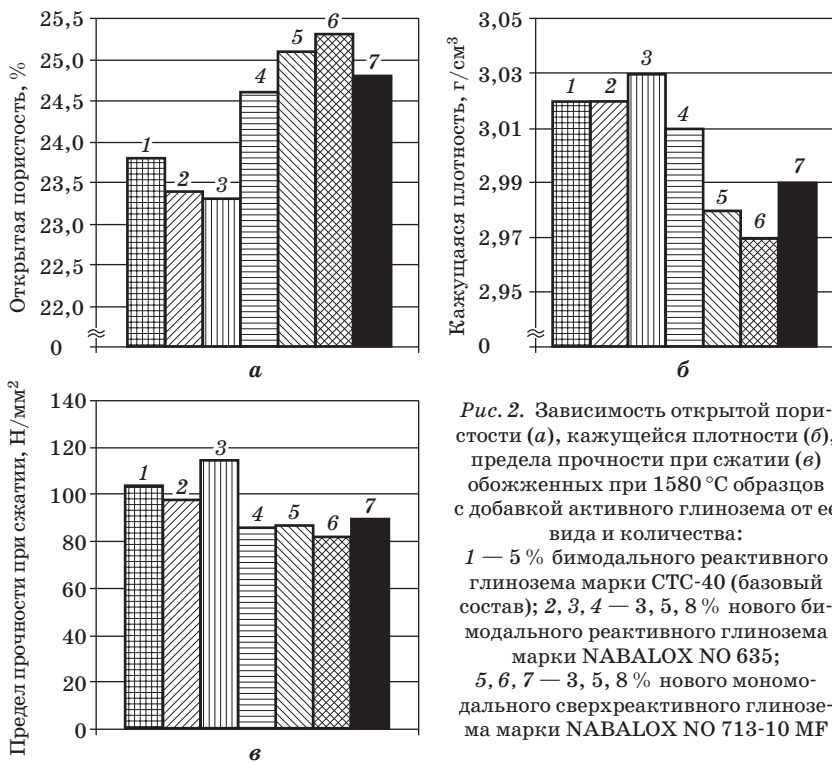


Рис. 2. Зависимость открытой пористости (а), кажущейся плотности (б), предела прочности при сжатии (в) обожженных при 1580 °С образцов с добавкой активного глинозема от ее вида и количества:

1 — 5 % бимодального реактивного глинозема марки СТС-40 (базовый состав); 2, 3, 4 — 3, 5, 8 % нового бимодального реактивного глинозема марки NABALOX NO 635; 5, 6, 7 — 3, 5, 8 % нового мономодального сверхреактивного глинозема марки NABALOX NO 713-10 MF

Анализ приведенных на рис. 2 данных показывает, что после обжига наиболее плотная структура формируется у образцов, содержащих добавку 5 % глинозема марки NABALOX NO 635 (состав 3). Об этом свидетельствуют значения их открытой пористости (23,3 %), кажущейся плотности (3,03 г/см<sup>3</sup>), предела прочности при сжатии (115 Н/мм<sup>2</sup>), которые не уступают аналогичным характеристикам образцов базового состава 1 (открытая пористость которых составляет 23,8 %, кажущаяся плотность —

3,02 г/см<sup>3</sup>), а по показателю предела прочности при сжатии превосходят этот показатель образцов базового состава 1 (115 против 104 Н/мм<sup>2</sup>).

Образцы, содержащие добавку глинозема марки NABALOX NO 713-10MF (составы 5—7), характеризуются достаточно высокими показателями свойств ( $P_{откр}$  24,8—25,1 %,  $\rho_{каж}$  2,97—2,99 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{сж}$  82—90 Н/мм<sup>2</sup>), но уступают аналогичным характеристикам как образцов базового состава 1, так и образцов состава 3, содержащих оптимальную добавку глинозема марки NABALOX NO 635.

Проведенными петрографическими исследованиями микроструктуры обожженного образца оптимального состава 3 установлено формирование плотной структуры. Последняя неравномерно зернистая, складается зернами электроплавленного корунда угловатой, изометричной, призматической, удлиненной, неправильной формы размером  $\sim 3 \times 0,15$  мм, максимальным —  $\sim 4,25 \times 3$  мм и тонкодисперсной связкой (рис. 3). Зерна электроплавленного корунда приобрели характерную розово-фиолетовую

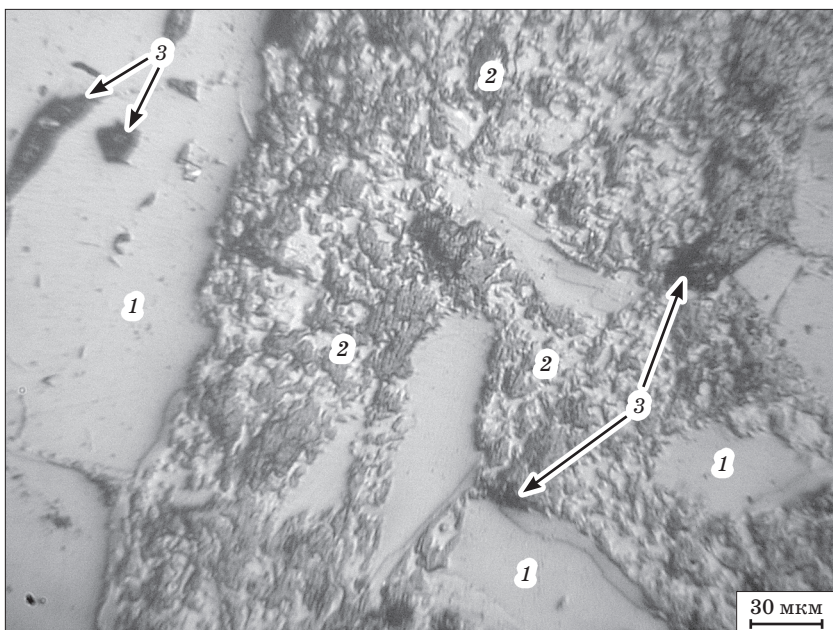


Рис. 3. Микроструктура обожженного образца низкоцементного хромсодержащего корундового бетона с добавкой 5 % нового глинозема марки Nabalox NO 635:

1 — твердый раствор  $Cr_2O_3$  в корунде; 2 — твердый раствор  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$ ;  
3 — поры

окраску вследствие образования твердых растворов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в корунде ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с показателем преломления  $N_{\text{ср.}} > 1,780$ .

Тонкодисперсная связка окрашена в сиренево-розовый цвет различной интенсивности и состоит из мелких (с преобладающим размером  $\sim (8+20) \times 10$  мкм) кристаллами  $\text{CA}_6$  таблитчатой и призматической формы, содержащими в твердом растворе оксид хрома, с оптическим показателем светопреломления  $N_{\text{сум}} \geq 1,780$ , цементируемыми стеклофазой. Контакт зерен заполнителя с тонкодисперсной связкой в основном плотный. Структура образца мелкопористая. Поры округлой и неправильной формы, сосредоточены преимущественно в связке и достаточно равномерно в ней распределены.

Фазовый состав образца:  $\sim 12\text{—}24\%$  (об.)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\sim 50\text{—}55\%$  (об.) твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в корунде ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ );  $\sim 25\text{—}30\%$  (об.) твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{CA}_6$ ;  $\sim 1\text{—}3\%$  (об.) стеклофазы.

В результате выполненных исследований установлен вид оптимальной добавки (NABALOX NO 635) и ее количество (5%), обеспечивающие достижение наиболее высоких показателей свойств образцов: предел прочности при сжатии безобжиговых образцов после твердения во влажных условиях в течение 3 суток —  $52 \text{ Н/мм}^2$ , 7 суток —  $61 \text{ Н/мм}^2$ , 28 суток —  $93 \text{ Н/мм}^2$ ; открытая пористость обожженных при  $1580^\circ\text{C}$  образцов —  $23,3\%$ , кажущаяся плотность —  $3,03 \text{ г/см}^3$ , предел прочности при сжатии —  $115 \text{ Н/мм}^2$ . В результате усовершенствована технология изготовления методом вибролитья изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы путем введения в нее добавки нового активного глинозема марки NABALOX NO 635 вместо добавки глинозема марки СТС-40. Эта технология обеспечивает получение изделий после обжига при  $1580^\circ\text{C}$  с большей прочностью при сжатии ( $115$  против  $104 \text{ Н/мм}^2$ ) и кажущейся плотностью ( $3,03$  против  $3,02 \text{ г/см}^3$ ) при практически одинаковой открытой пористости по сравнению с этими характеристиками ранее производимых изделий. По результатам выполненных исследований разработана нормативная документация, согласно которой в условиях опытного производства института изготовлены натурные образцы изделий, характеризующихся высокими показателями свойств: предел прочности при сжатии после твердения во влажных условиях в течение 7 суток —  $63 \text{ Н/мм}^2$ , открытая пористость после обжига при температуре  $1580^\circ\text{C}$  —  $23,3\%$ , кажущаяся плотность —  $3,03 \text{ г/см}^3$ , прочность при сжатии —  $94 \text{ Н/мм}^2$ . Кроме того,

исходя из экономической целесообразности, а также доступности и возможности приобретения глинозема марки NABALOX NO 635 малыми партиями на внутреннем сырьевом рынке (фирма «Nabaltec AG», Германия, имеет представительство в Украине), использование его для изготовления низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы является более предпочтительным по сравнению с ранее применяемым активным глиноземом марки СТС-40 фирмы «Almatis GmbH» (Германия).

### Заключение

Исследовано влияние добавки новых активных глиноземов (марок NABALOX NO 635 и NABALOX NO 713-10MF) и ее количества на свойства безобжиговых и обожженных при температуре 1580 °С образцов. Установлено, что прочность при сжатии безобжиговых образцов в зависимости от вида и количества добавки активного глинозема является максимальной при введении 5 % добавки глинозема марки NABALOX NO 635. После высокотемпературного обжига наиболее плотная структура формируется у образцов этого состава, о чем свидетельствуют их показатели свойств: открытая пористость 23,3 %, кажущаяся плотность 3,03 г/см<sup>3</sup>, прочность при сжатии 115 Н/мм<sup>2</sup>.

В результате выполненных исследований усовершенствована технология изготовления методом вибролитья изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы путем введения в нее добавки нового активного глинозема марки NABALOX NO 635 вместо глинозема марки СТС-40. Эта технология обеспечивает получение изделий с большей прочностью при сжатии (115 против 104 Н/мм<sup>2</sup>) и большей кажущейся плотностью (3,03 против 3,02 г/см<sup>3</sup>) при практически равных значениях открытой пористости по сравнению с этими характеристиками ранее производимых изделий, содержащих добавку активного глинозема марки СТС-40. Исходя из экономической целесообразности, а также доступности и возможности приобретения глинозема марки NABALOX NO 635 малыми партиями на внутреннем сырьевом рынке (фирма «Nabaltec AG», Германия, имеет представительство в Украине), использование его для изготовления низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы является более предпочтительным по сравнению с ранее применяемым активным глиноземом марки СТС-40 фирмы «Almatis GmbH» (Германия).

По результатам выполненных исследований разработана нормативная документация, согласно которой в условиях опыт-



ного производства института изготовлены натурные образцы изделий, характеризующихся высокими показателями свойств: предел прочности при сжатии после твердения во влажных условиях в течение 7 суток —  $63 \text{ Н/мм}^2$ , открытая пористость после обжига при температуре  $1580^\circ\text{C}$  —  $23,3\%$ , кажущаяся плотность —  $3,03 \text{ г/см}^3$ , прочность при сжатии —  $94 \text{ Н/мм}^2$ .

### Библиографический список

1. Пат. 77552 Україна, МПК (2006) С 04 В 35/66, С 04 В 35/101, С 04 В 35/105. *Шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону*. Шулик І. Г., Гальченко Т. Г., Шляхова Т. М.; заявник і патентовласник ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Березного». № а200500036; заявл. 04.01.2005; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 24.
2. Пат. 88218 Україна, МПК (2009) С 04 В 35/101, С 04 В 35/66, С 04 В 35/105. *Шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону*. Шулик І. Г., Гальченко Т. Г., Шляхова Т. М., Процак О. Б.; заявник і патентовласник ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Березного». № а200800173; заявл. 03.01.2008; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18.
3. Низкоцементный корундовый хромосодержащий бетон для реакторов производства технического углерода / Гальченко Т. Г., Шулик И. Г., Шляхова Т. М., Привалова Н. Г. // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Березного»*. Х. : Каравела, 2004. № 104. С. 59—67.
4. Хромосодержащий низкоцементный бетон для футеровки реакторов производства техуглерода / Гальченко Т. Г., Шулик И. Г., Шляхова Т. М., Привалова Н. Г. // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Березного»*. Х. : Каравела, 2005. № 105. С. 112—121.
5. Международный семинар по использованию высококачественных глиноземистых материалов фирмы «Alcoa World Alumina & Chemicals» / Примаченко В. В., Мартыненко В. В. // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2000. № 3. С. 64.
6. Низкоцементные огнеупорные бетоны: материал и опыт применения / Доррис Ван Гарсел, Аксельрод Л. М. // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2001. № 1. С. 67—72.
7. Новые диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов / Василик П. Г. // *Новые огнеупоры*. 2003. № 8. С. 28—31.
8. Применение оксидов алюминия в керамической промышленности / Коккей-Лоренц К. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 7. С. 82—84.
9. Усовершенствованные полимеры для монолитных огнеупорных материалов / Вутц К. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 10. С. 100—103.
10. Исследование влияния диспергирующих глинозёмов фирмы «Алматис» на свойства корундошпинельных тиглей / Примаченко В. В., Чаплянко С. В. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. Х. : НТУ «ХПИ». 2004. № 40. С. 30—36.
11. Исследование влияния вида и количества диспергирующих добавок на свойства низкоцементного хромосодержащего корундового бетона / Гальченко Т. Г., Шулик И. Г., Шляхова Т. М., Привалова Н. Г. // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 28—29 апр. 2009 г. : тез. докл. Х. : Каравелла, 2009. С. 15—16.
12. Вибролитые корундошпинельные и корундошпинельхромоксидные пробки для донной продувки металла с использованием диспергирующих

добавок «Castament» марки FS 10 и FW 10 / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Золотухина Л. Н., Ковалев А. Б. // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. X. : Каравела, 2009. № 109. С. 16—21.

13. Зависимость свойств низкоцементного хромсодержащего корундового бетона для реакторов производства технического углерода от вида и количества диспергирующих добавок / Гальченко Т. Г., Шулик И. Г., Шляхова Т. М., Привалова Н. Г. // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. X. : Каравела, 2009. № 109. С. 72—79.

14. Корундохромоксидные огнеупоры и низкоцементный хромсодержащий корундовый бетон для службы в реакторах производства техуглерода / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Шляхова Т. М., Гринева Н. И. // *Новые огнеупоры*. 2009. № 4. С. 44.

15. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and shaped refractories for carbon black production reactors lining. *Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Symp. on Refractories*. Zhengzhou, China, Oct. 18—21, 2012, pp. 272—275.

### References (transliterated)

1. VAT “UkrNDIV im. A. S. Berezhnogo” [OJSC “The URIR named after A. S. Berezhnogo”]. *Shykhtha dlya vyhotovlennya vysokovohnetryukoho betonu* [Shift for the manufacturing of high-refractory castable]. Inventors: Shulik I. G., Galchenko T. G., Shlyakhova T. M. Appl: 2005-01-04, no. a200500036; publ: 2006-12-15, Bull. no. 24. IPC C 04 B 35/66, C 04 B 35/101, C 04 B 35/105. Patent Ukraine, no. 77552 (in Ukrainian).

2. VAT “UkrNDIV im. A. S. Berezhnogo” [OJSC “The URIR named after A. S. Berezhnogo”]. *Shykhtha dlya vyhotovlennya vysokovohnetryukoho betonu* [Shift for the manufacturing of high-refractory castable]. Inventors: Shulik I. G., Galchenko T. G., Shlyakhova T. M., Protsak E. B. Appl: 2008-01-03, no. a200800173; publ: 2009-09-25, Bull. no. 18. IPC C 04 B 35/101, C 04 B 35/66, C 04 B 35/105. Patent Ukraine, no. 88218 (in Ukrainian).

3. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. *Nizkotsementnyy korundovyy khromsoderzhashchiy beton dlya reaktorov proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda* [Low cement corundum chrome containing castable for reactors used for manufacture of technical carbon]. *Zb. nauk. pr. VAT “UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnogo”]. Kharkov: Karavela Publ., 2004, no. 104, pp. 59—67 (in Russian).

4. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. *Khromsoderzhashchiy nizkotsementnyy beton dlya futerovki reaktorov proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda* [Chromium-containing low-cement concrete for the lining of reactors for the production of carbon black]. *Zb. nauk. pr. VAT “UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnogo”]. Kharkov: Karavela Publ., 2005, no. 105, pp. 112—121 (in Russian).

5. Primachenko V. V., Martynenko V. V. Mezhdunarodny seminar po ispol'zovaniyu vysokokachestvennykh glinozemistykh materialov firmy “Alcoa World Alumina & Chemicals” [International seminar on the use of high-quality alumina materials by Alcoa World Aluminum & Chemicals. Metallurgical and mining industry]. *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and mining industry], 2000, no. 3, p. 64 (in Russian).

6. Dorris Van Garsel, Aksel'rod L. M. Nizkotsementnyye ognepornyye betony: material i opyt primeneniya [Low-cement refractory castables: material and application experience]. *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and mining industry], 2001. no. 1, pp. 67—72 (in Russian).

7. Vasilik P. G. Novyye dispergatory (deflokulyanty) dlya proizvodstva ognepornykh betonov [New dispersants (deflocculantes) for the production of refractory castables]. *Novyye ognepurnyye* [New refractories], 2003, no. 8, pp. 28—31 (in Russian).

8. Kokegey-Lorents K. Primeneniye oksidov alyuminiya v keramicheskoy promyshlennosti [The use of aluminum oxides in the ceramic industry]. *Novyye ognepurnyye* [New refractories], 2004, no. 7, pp. 82—84 (in Russian).

9. Vutts K. Usovershenstvovannyye polimery dlya monolitnykh ognepornykh materialov [Advanced polymers for monolithic refractory materials]. *Novyye ognepurnyye* [New refractories], 2004, no. 10, pp. 100—103 (in Russian).

10. Primachenko V. V., Chaplyanko S. V. Issledovaniye vliyaniya dispergiruyushchikh glinozemov firmy "Almatis" na svoystva korundoshpinel'nykh tigley [Investigation of the influence of dispersive aluminas of the firm "Almatis" on the properties of corundum-spinel crucibles]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2004, no. 40, pp. 30—36 (in Russian).

11. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. Issledovaniye vliyaniya vida i kolichestva dispergiruyushchikh dobavok na svoystva nizkotsementnogo khromsoderzhashchego korundovogo betona [Investigation of the influence of the type and amount of dispersing additives on the properties of low-cement chromium-containing corundum castable]. *Tekhnologiya i primeneniye ognepurnyye i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 28—29 aprelya 2009, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., Apr. 28—29, 2009, Kharkov]. Kharkov, Karavella Publ., 2009, pp. 15—16 (in Russian).

12. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Zolotukhina L. N., Kovalyov A. B. Vibrocass korundumshpinel'nykh i korundumkromicheskikh spinel'nykh zapirki dlya razliva metala s ispol'zovaniyem dispergantov "Castament" brendov FS-10 i FW-10. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ., 2009, no. 109, pp. 16—21 (in Russian).

13. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. Zavisimost' svoystv nizkotsementnogo khromnoperenosiashchego korundovogo betona dlya tekhnicheskikh reaktorov na tip i kolichestvo dispergantov. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ., 2009, no. 109, pp. 72—79 (in Russian).

14. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Shlyakhova T. M., Grineva N. I. Korundokromoksidnyye ognepurnyye i nizkotsementnyye khromsoderzhashchiye korundovyye betony dlya sluzhby v reaktorakh proizvodstva tekhnicheskikh reaktorov [Corundum chromium oxide refractories and low-cement chromium-containing corundum castable for service in carbon black production reactors]. *Novyye ognepurnyye* [New refractories], 2009, no. 4, p. 44 (in Russian).

15. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and shaped refractories for carbon black production reactors lining. *Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Symp. on Refractories*. Zhengzhou, China, Oct. 18—21, 2012, pp. 272—275.

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук Л. А. Бабкина,  
канд. техн. наук Л. К. Савина, Л. М. Щербак, А. С. Тинигин  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Влияние соотношения между высокоглиноземистым цементом и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства муллитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее**

### **Введение**

Одним из основных направлений, интенсивно развивающихся в области производства и применения огнеупорной продукции, является производство неформованных огнеупоров, и в первую очередь, огнеупорных бетонов [1—3].

Наряду с широким применением бетонов нового поколения — низкоцементных, ультранизкоцементных и бесцементных, также широко используются традиционные огнеупорные бетоны, содержащие 20—30 мас. % гидравлического вяжущего (не менее 3 мас. % по содержанию СаО) [4—5].

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана технология муллитокорундовой бетонной смеси марки МКБС на основе нормального электроплавленного корунда, шамота и высокоглиноземистого цемента, которая изготавливается в соответствии с требованиями ТУ У 23.2-00190503-387:2013 с изм. № 1. Содержание высокоглиноземистого цемента в ней составляет 20 мас. % [6—8].

С целью улучшения служебных свойств огнеупоров из муллитокорундовой бетонной смеси представляло научный и практический интерес проведение исследований по уменьшению в ней количества высокоглиноземистого цемента за счет увеличения количества дисперсного нормального электроплавленного корунда. В данной статье приведены результаты этих исследований.

## Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: электрокорунд нормальный марки 14 А ТУ У 3.02-00222226-016-96 с изм. № 1 зернистостью F-22 (1,0—0,5 мм), F-54 (0,5—0,2 мм), F-180 (0,12—0,06 мм) производства ПАО «ЗАПОРОЖАБРАЗИВ»; каолин кальцинированный фракционный фракций 3—1 мм и 1,0—0,5 мм марки ШК-40 по ТУ У 14.2-00191916-001: 2005 с изм. № 1, 2 производства ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров»; высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 по ТУ У 23.2-00190503-408:2015, изготавливаемый в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; триполифосфат натрия технический по ГОСТ 13493—86 с изм. 1—3.

Характеристика исходных материалов приведена в табл. 1.

*Таблица 1*

**Химический состав, водопоглощение, плотность, пористость и огнеупорность основных исходных материалов, а также истинная плотность и удельная поверхность цемента для изготовления бетонных смесей**

Наименование свойств	Наименование материала		
	Нормальный электроплав- ленный корунд ПАО «ЗАПОРОЖ- АБРАЗИВ»	Каолин каль- цинированный фракционный марки ШК-40 ПАО «Ватутин- ский комбинат огнеупоров»	Высокоглинозе- мистый цемент марки ВГЦ-73 ПАО «УКР- НИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖ- НОГО»
Содержание оксидов, мас. %			
$\Delta m_{\text{чрпк}}$	0,22	0,35	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94,6	44,20	75,12
SiO <sub>2</sub>	2,04	51,90	0,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	1,47	0,35
CaO	—	0,66	24,53
MgO	0,41	0,63	—
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	Не опр.	0,02	Не опр.
TiO <sub>2</sub>	3,10	0,79	Нет
Водопоглощение, %	0,90	4,40	—
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,80	2,36	—
Открытая пористость, %	3,40	10,30	—
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	—	—	10251
Огнеупорность, °С	> 1780	1780	1730
Сроки схватывания, ч—мин, начало/конец	—	—	<u>0—40</u> 2—00
Предел прочности при сжа- тии, Н/мм <sup>2</sup> , через 7 суток	—	—	106,20

При проведении исследований часть электроплавленного нормального корунда использовали в зернистом виде, а часть измельчали в вибромельнице. Тонина помола нормального электроплавленного корунда составила: максимальный размер частиц — 60 мкм, преобладающий размер 8—40 мкм.

Бетонные смеси для исследований получали смешением сырьевых материалов, взятых в заданных соотношениях, в лабораторной мешалке планетарного типа конструкции ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» со сферическим дном и пикообразной лопастью. Для увлажнения использовали водопроводную воду в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции бетона. Всего было приготовлено 4 шихты: три шихты, в которых уменьшение количества высокоглиноземистого цемента (от 20 % до 17 и 15 %) осуществляли за счет соответствующего количества дисперсного нормального электроплавленного корунда (т. е. в них меняли соотношения между двумя компонентами) и одна шихта (от 14 % ВГЦ-73) для сопоставления за счет введения в шихту соответствующего количества дисперсного шамота (6 %).

Вещественный состав исследуемых муллитокорундовых бетонных смесей представлен в табл. 2.

Таблица 2

Вещественный состав шихт

Наименование компонентов	Содержание компонентов в шихте, номер			
	1	2	3	4
Каолин кальцинированный марки ШК-40: фракций 3—1 мм и 1,0—0,5 мм фракции < 0,063 мм	38 —	38 —	38 —	38 6
Нормальный электроплавленный корунд фракций: 1,0—0,5 мм; 0,5—0,2 мм фракции < 0,063 мм	32 10	32 13	32 15	32 10
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	20	17	15	14
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)*	+	+	+	+
Влажность массы, %	7,5	7,2	7,0	8,0

\* Содержание триполифосфата натрия во всех шихтах является одинаковым.

Лабораторные образцы для исследований (кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом вибролитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда колебаний — 0,5 мм; частота колебаний — 50 Гц.

Образцы выдерживали на воздухе в течение 3 суток, затем сушили при температуре  $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$  (2 ч) и термообработывали в лабораторной печи муфельного типа при температуре  $1450^\circ\text{C}$  (4 ч).

Определение свойств бетонных смесей и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины. Химический и зерновой состав бетонных смесей определяли по ГОСТ 2642.0—86 и ГОСТ 27707—88 соответственно, огнеупорность — по ГОСТ 4069—69, предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 4071.1—94, открытую пористость и кажущуюся плотность — по ДСТУ ISO 5017:2014, термостойкость — по ГОСТ 7875.2—94. Изменение линейных размеров (усадка или рост) определяли на образцах, высушенных при температуре  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы, по разности линейных размеров до и после обжига при заданной температуре. Размеры образцов замеряли штангенциркулем (ДСТУ ГОСТ 166:2009 (ISO 3599-76)).

Величину растекаемости для исследуемых составов определяли в соответствии с международным стандартом ISO 1927-4:2012, часть 4 [9] в зависимости от времени (10, 30 и 60 мин) и при постоянной влажности бетона 7,5 %.

## Результаты и их обсуждение

Свойства опытных смесей приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, опытные смеси имеют одинаковый зерновой состав и смеси 2—4 по этому показателю не отличаются от базовой смеси 1. Огнеупорность смесей со снижением количества высокоглиноземистого цемента возрастает и достигает  $1720^\circ\text{C}$  при содержании 15 % ВГЦ-73 в составе смеси. Растекаемость бетона из масс составов № 1—4 в первые 10 мин практически одинакова. Такая же тенденция сохраняется и через 60 мин. С увеличением времени с момента приготовления бетона растекаемость несколько падает. После 1 ч выдерживания бетонов их растекаемость хотя и уменьшается, но еще близка к растекаемости свежеприготовленных бетонов. Огнеупорность муллитокорундовой бетонной смеси с уменьшением количества высокоглиноземистого цемента в ее составе возрастает. Максимальное значение огнеупорности ( $1720^\circ\text{C}$ ) получено для смеси состава 3 с 15 % вяжущего. По сравнению с составом 1 огнеупорность увеличилась на  $60^\circ\text{C}$ . По химическому составу смеси составов 1, 2, 3 являются муллитокорундовыми, а смесь состава 4 — муллитокремнеземистой.

Свойства опытных смесей

Наименование свойств	Показатели свойств смесей, номер			
	1	2	3	4
Химический состав:				
массовая доля, %: $\Delta m_{\text{прк}}$	0,27	0,18	0,27	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,00	72,34	72,47	69,57
CaO	4,94	4,30	3,90	3,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,91	1,00	1,05
TiO <sub>2</sub>	1,43	1,60	1,76	1,64
$\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	2,25	2,51	2,76	2,69
SiO <sub>2</sub>	20,54	20,67	20,60	23,78
Зерновой состав:				
> 3 мм	0,2	0,2	0,2	0,2
> 2 мм	10,2	12,8	12,2	12,5
> 0,5 мм	46,2	47,2	48,9	46,9
> 009 мм	69,6	69,8	69,9	69,3
< 009 мм	30,4	30,2	30,1	30,7
Растекаемость, %, после:				
10 мин	145,0	147,0	149,0	140,0
30 мин	142,5	145,0	147,0	137,5
60 мин	142,5	143,0	145,0	136,0
Огнеупорность, °С	1660	1670	1720	1690

Свойства опытных образцов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства образцов из муллитокорундовых бетонных смесей опытных составов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт номер			
	1	2	3	4
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , после твердения на воздухе в течение 3 суток и сушки при температуре 110 °С (2 ч)	73	70	62	69
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , после обжига при температуре 1450 °С	104	126	150	110
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,53	2,56	2,59	2,55
Открытая пористость, %	20,3	19,7	18,3	19,8
Линейная усадка, %	-0,35	-0,43	-0,48	-0,38
Термостойкость, теплосмен (950 °С — вода)	7	Не опр.	9	Не опр.



Как видно из табл. 4, при снижении содержания в смесях высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 как за счет увеличения содержания дисперсного нормального электроплавленного корунда (смеси 2 и 3), так и за счет введения в шихту соответствующего количества дисперсного шамота (смесь 4) наблюдается снижение предела прочности при сжатии образцов бетона после 3 суток твердения на воздухе и термообработки при температуре 110 °С, однако значения этого показателя (73—62 Н/мм<sup>2</sup>) по сравнению с базовым составом 1 являются достаточно высокими как для транспортировки безобжиговых изделий из этих бетонов, так и для выполнения из них монолитных футеровок.

Более высокие значения предела прочности при сжатии образцов из бетона составов 2, 3 и 4 после обжига при температуре 1450 °С (126, 150 и 110 Н/мм<sup>2</sup> соответственно) по сравнению с составом 1 объясняются их лучшим спеканием. Это подтверждается более низкой открытой пористостью и более высокими кажущейся плотностью и линейной усадкой образцов бетона из составов 2—4 по сравнению с образцами из состава 1.

Предел прочности при сжатии образцов из бетона состава 3 после обжига при температуре 1450 °С на 44 % выше предела прочности при сжатии образцов из бетона состава 1.

Исследование термостойкости (950 °С — вода) образцов бетона из смесей муллитокорундовых составов 1 и 3 после обжига при 1450 °С показало, что с уменьшением количества вяжущего в составе смеси 3 до 15 % термостойкость увеличивается на 30 %.

Образцы из шихты 4 с содержанием 14 % ВГЦ-73, являющиеся по своему химическому составу муллитокремнеземистыми, за счет введения в шихту большего количества шамота, имеют после обжига при температуре 1450 °С более низкую открытую пористость и более высокие предел прочности при сжатии, кажущуюся плотность и огнеупорность по сравнению с образцами из базовой шихты 1, и бетоны из этой смеси могут применяться в соответствующих местах службы.

## Заклучение

Выполнены исследования влияния соотношения между высокоглиноземистым цементом марки ВГЦ-73 и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства муллитокорундовой бетонной смеси марки МКБС.

В результате исследований показана целесообразность снижения количества высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью более 7000 см<sup>2</sup>/г от 20 до 15 % и увеличения количества дисперсного нормального электроплавленного корунда с 10 до 15 % в составе муллитокорундовой бетонной смеси марки МКБС. Это способствует повышению прочности образцов из бетона после термообработки при температуре 1450 °С на 44 % (от 104 до 150 Н/мм<sup>2</sup>), огнеупорности на 60 °С (от 1660 до 1720 °С) и термостойкости на 30 % (от 7 до 9 теплосмен) при сохранении длительного времени живучести бетонной массы и снижению себестоимости продукции.

Изготовление муллитокорундовой бетонной смеси марки МКБС усовершенствованного состава внедрено в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

### Библиографический список

1. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Аксельрод Л. М. // *Новые огнеупоры*. 2011. № 3. С. 106—118.
2. Развитие огнеупорных бетонов / Силиванова А. Н. // *Новые огнеупоры*. 2009. № 12. С. 52—54.
3. Outlook for refractory end-user markets to 2020 / Roberts J., Saxby A. // *Proc. 57th Int. Colloquium on Refractories*, 24—25 Sept. 2014. Aachen, Germany, 2014. P. 228—230.
4. Применение корундового и шамотного бетонов для комбинированной монолитной огнеупорной футеровки проходных индукторов / Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Дрозд В. И. и др. // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2002. № 3. С. 63—65.
5. Опыт применения огнеупорной продукции в футеровках центральных частей сводов дуговых сталеплавильных печей / Липин О. Н., Галенко И. В., Орленко А. Е. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2013. № 6. С. 19—25.
6. Муллитокорундовый бетон для футеровки элементов фурменных приборов доменных печей / Федорук Р. М., Дегтярева Л. М., Примаченко В. В. и др. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. Харьков : НТУ «ХПИ», 2001. № 20. С. 54—60.
7. Опыт применения муллитокорундового бетона в фурменных приборах доменных печей / Федорук Р. М., Примаченко В. В., Питак Н. В., Мартыненко В. В. // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. 2002. № 5. С. 60—63.
8. Исследование бетонной футеровки после службы в фурменных приборах доменных печей / Федорук Р. М., Примаченко В. В., Питак Н. В. и др. // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 24—25 апр. 2001 : тез. докл. Харьков : Каравелла, 2001. С. 5—7.
9. ISO 1927-4:2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva : ISO, 2012. 12 p.

### References (transliterated)

1. Akselrod L. M. Razvitie proizvodstva ogneuporov v mire i v Rossii, novye tekhnologii [Development of the production of refractories in the world and in Rus-

sia, new technologies] *Novye ognepory* [New refractories]. Moscow, 2011, no. 3, pp. 106—118 (in Russian).

2. Silivanova A. N. Razvitiye ognepornykh betonov [Development of refractory castables]. *Novye ognepory* [New refractories]. Moscow, 2009, no. 12, pp. 52—54 (in Russian).

3. Roberts J., Saxby A. Outlook for refractory end-user markets to 2020. *Proc. 57th Int. Colloquium on Refractories, 24—25 Sept. 2014. Aachen, Germany, 2014*, pp. 228—230.

4. Primachenko V. V., Babkina L. A., Drozd V. I., Khonchik I. V., Soloshenko L. N., Shtiben V. F., Pleshivyy Yu. T., Fedyukov A. p. Primenenie korundovogo i shamotnogo betonov dlja kombinirovannoy monolitnoy ognepornoj futerovki prohodnykh induktorov [The use of corundum and chamotte concretes for combined monolithic refractory lining of inductors] *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and mining industry]. Dnepropetrovsk, 2002, no. 3, pp. 63—65 (in Russian).

5. Lipin O. N., Galenko I. V., Orlenko A. E. Opyt primeneniya ognepornoj produkcii v futerovkakh centralnykh chastej svodov dugovykh staleplavilnykh pechey [Experience in the use of refractory products in the lining of the central parts of arches of arc steel furnaces]. *Ognepory i tehn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, 2013, no. 6, pp. 19—25 (in Russian).

6. Fedoruk R. M., Degtyareva L. M., Primachenko V. V., Taran L. V., Karyakina E. L., Pitak N. V. Mullitokorundovyy beton dlya futerovki elementov furmennyykh priborov domennykh pechey [Mullite-corundum castable for lining the elements of tuyere device blast furnaces]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bull. NTU "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI", 2001, no. 20, pp. 54—60 (in Russian).

7. Fedoruk R. M., Primachenko V. V., Pitak N. V., Martynenko V. V. Opyt primeneniya mullitokorundovogo betona v furmennyykh priborakh domennykh pechey [Experience of application of mullite-corundum castable in tuyere devices of blast furnaces]. *Metallurg. i gornorud. prom-st'* [Metallurgical and mining industry]. Dnepropetrovsk, 2002, no. 5, pp. 60—63 (in Russian).

8. Fedoruk R. M., Primachenko V. V., Pitak N. V., Degtyareva L. M., Privalova N. G., Karyakina E. L. Issledovaniye betonnoy futerovki posle sluzhby v furmennyykh priborakh i domennykh pechey [Investigation of castable lining after service in tuyere devices of blast furnaces]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 24—25 aprelya 2001, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Intern. Sci.-Techn. Conf., 24—25 Apr. 2001, Kharkov]. Kharkov, Karavella Publ., 2001, pp. 5—7 (in Russian).

9. ISO 1927-4:2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva, ISO Publ., 2012, 12 p.

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белик  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование прессуемости низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома в зависимости от влажности и давления прессования**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в результате ранее выполненных исследований разработаны технологии изготовления двух низкоцементных бетонных масс корундового состава с содержанием СаО 2,0 и 1,5 % с добавкой 5 % оксида хрома. Основными слагающими компонентами этих бетонных масс являются плавеный корунд полифракционного состава с максимальным зерном заполнителя 5 мм и тонкомолотая составляющая фракции менее 0,063 мм, представленная тонкоизмельченным глиноземом марки ГК, высокоглиноземистым цементом марки ВГЦ, оксидом хрома марки ОХМ-0 [1—5]. Эти массы предназначены и успешно эксплуатируются в рабочем слое футеровки промышленных реакторов производства технического углерода при температуре службы до 1850 °С. Футеровки выполняются из безобжиговых изделий различной массы и конфигурации. Изделия изготавливаются предприятиями — производителями технического углерода из поставляемых им ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» сухих смесей, содержащих все необходимые компоненты масс. В зависимости от наличия соответствующего оборудования на предприятиях — производителях технического углерода указанные бетонные изделия могут изготавливаться разными способами — вибролитием из виброподвижных масс и формованием (прессованием или набивкой) из полусухих масс. Основным требованием ко всем способам формования всех видов керамики, в том числе и огнеупоров, является получение необожженных изделий с максимально возможной кажущейся плотностью (минимальной пористостью).

Научные основы установления основных технологических параметров получения свежесформованных и высушенных кера-

мических изделий, в том числе и огнеупорных, с максимальной кажущейся плотностью (минимальной пористостью) детально разработаны как для их прессования из полусухих масс (компонентный и зерновой составы масс, их влажность, вид и количество пластифицирующих добавок, давление прессования) [6—9], так и для их формования из виброподвижных масс (тоже компонентный и зерновой составы масс, их влажность, вид и количество пластифицирующих добавок, а также амплитуда, частота и время вибрирования масс) [10].

Однако, оптимальные влажность и давление прессования должны быть установлены для каждой конкретной массы с ее конкретным компонентным, химическим и минералогическим составами.

В настоящей статье изложены результаты исследований по установлению оптимальных значений влажности массы и давления прессования для конкретных огнеупоров из низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома, предназначенных для выполнения рабочего слоя футеровки реакторов производства технического углерода.

### Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали следующие исходные материалы: плавленный корунд фракции  $< 5$  мм, характеризующийся водопоглощением 5,6 %, открытой пористостью 17,6 %, кажущейся плотностью  $3,12 \text{ г/см}^3$ , и высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью частиц  $7526 \text{ см}^2/\text{г}$ , пределом прочности при сжатии после 7 суток гидратационного твердения  $89 \text{ Н/мм}^2$  и сроками схватывания: начало 0—50 часа, конец 3—00 часа (оба материала производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»); глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex 34) фирмы «Hungaricum Aluminium Production and Trade Limited Company by Shares» (Венгрия) с преобладающим размером зерен  $\sim 1,6\text{—}3,5$  мкм, минимальным —  $\sim 0,2\text{—}0,5$  мкм; оксид хрома марки ОХП-1 Актюбинского завода хромовых соединений (Республика Казахстан) с преобладающим размером частиц  $< 2$  мкм, максимальным —  $\sim 2$  мкм; новый активный глинозем марки NABALOX NO 635 (реактивный бимодальный) с удельной поверхностью частиц  $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером зерен  $\sim 1,5$  мкм фирмы «Nabaltec AG» (Германия); диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 фирмы «Almatis GmbH» (Германия) со средним размером частиц

~ 4—8 мкм, максимальным — ~ 15—20 мкм. Химический и фазовый составы исходных материалов, используемых при проведении данной работы, приведены в табл. 1.

Для проведения лабораторно-технологических исследований готовили массу с влажностью 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %, вещественный состав которой приведен в табл. 2.

Таблица 1

Химический и фазовый составы применяемых исходных материалов

Наименование материалов	Химический состав, %							Фазовый состав, об. %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δm <sub>прк</sub>	Корунд α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Щелочной β-глинозем
1. Плавленый корунд*	99,20	Нет	0,25	Следы	0,27	0,20	0,20	~ 93—95	~ 5—7
2. Глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex34)**	99,65	—	+K <sub>2</sub> O 0,25	0,02 MgO 0,02	0,05	0,02	—	~ 95—97	~ 3—5
3. Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73*	74,60	Не опр.	Не опр.	23,30	0,73	0,28	—	CA <sub>2</sub> ~ 91	CA ~ 4—5
4. Оксид хрома марки ОХП-1*	—	99,00	—	—	—	—	0,15	—	—
5. Глинозем марки NABALOX NO 635**	99,60	Нет	+K <sub>2</sub> O 0,20	—	0,05	0,03	—	~ 96	< 1
6. Глинозем марки ADS-1**	75,64	Не опр.	+K <sub>2</sub> O 0,02	2,0	0,42	0,01	21,0	~ 98—99	~ 1—2
7. Глинозем марки ADW-1**	80,10	Не опр.	+K <sub>2</sub> O 0,03	1,35	0,50	0,01	18,0	~ 98—99	~ 1—2

\* По данным химического анализа, выполненного в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

\*\* По данным каталога фирмы-производителя.

В качестве крупнозернистой составляющей использовали плавленый корунд полифракционного состава (фракций 5—0 мм), тонкомолотой составляющей — смесь предварительно тонко измельченного до преобладающего размера частиц ~ 4—8 мкм ~ 90 % (об.) с максимальным размером ~ 30 мкм глинозема марки Salox M-S1 (ALO-Ex 34) и высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью частиц 7526 см<sup>2</sup>/г, полученную путем совместного смешения этих ком-

Таблица 2

**Вещественный состав и влажность низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы**

Наименование компонентов массы	Компоненты бетонной массы, %				
Плавленый корунд с максимальным размером зерна 5 мм	+	+	+	+	+
Глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex 34)	+	+	+	+	+
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	+	+	+	+	+
Оксид хрома марки ОХП-1	+	+	+	+	+
Активный глинозем марки NABALOX NO 635	+	+	+	+	—
Диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 в соотношении 1 : 1 (сверх 100 %)	+	+	+	+	+
Вода затворения (сверх 100 %)	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

понентов (взятых в заданном соотношении) в шаровой мельнице. Добавки оксида хрома, нового активного глинозема марки NABALOX NO 635 и диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 в тонкомолотую составляющую вводили в товарном виде. Увлажненную водопроводной водой крупнозернистую составляющую низкоцементной бетонной массы смешивали с тонкомолотой составляющей.

Исследования прессуемости массы и основных показателей свойств образцов из нее в зависимости от влажности и давления прессования проводили на образцах в виде цилиндра диаметром и высотой 36 мм, изготовленных методом полусухого прессования. Прессуемость массы оценивали по значениям кажущейся плотности свежеформованных и высушенных образцов.

Из этих масс с влажностью от 2,5 до 4,5 % методом полусухого прессования при удельных давлениях прессования 50, 75, 100 Н/мм<sup>2</sup> изготавливали образцы вышеуказанных размеров. При прессовании образцов при всех давлениях прессования из массы с влажностью 4,0 и 4,5 % из образцов выдавливалась вода, самое большее ее количество — при 100 Н/мм<sup>2</sup>. Кажущуюся плотность свежеформованных образцов определяли расчетным путем. Затем образцы выдерживали во влажных условиях в течение 7 суток для гидратационного твердения цементной связки, после чего сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 2 ч и расчетным путем определяли кажущуюся плотность высушенных образцов. Высушенные образцы обжигали в газопламенной печи периодического действия при температуре 1580 °С с 6-часовой изотермической выдержкой при этой температуре.

Влажность формовочных масс определяли по ГОСТ 28584—90, открытую пористость и кажущуюся плотность обожженных образцов — по ГОСТ 2409—95 (ISO 5017-88), предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1—94 (ISO 10059-1-92).

### Результаты и их обсуждение

В табл. 3 и на рисунке приведена зависимость кажущейся плотности свежеформованных и высушенных образцов соответственно от влажности формовочной массы и удельного давления прессования.

Таблица 3

Зависимость кажущейся плотности свежеформованного сырца от влажности бетонной массы и давления прессования

Влажность, %	Кажущаяся плотность свежеформованного сырца, г/см <sup>3</sup> , спрессованного при давлении, Н/мм <sup>2</sup>		
	50	75	100
2,5	2,99	3,08	3,11
3,0	3,03	3,09	3,14
3,5	3,08	3,13	3,14
4,0	3,08	3,12	3,13
4,5	3,08	3,12	3,13

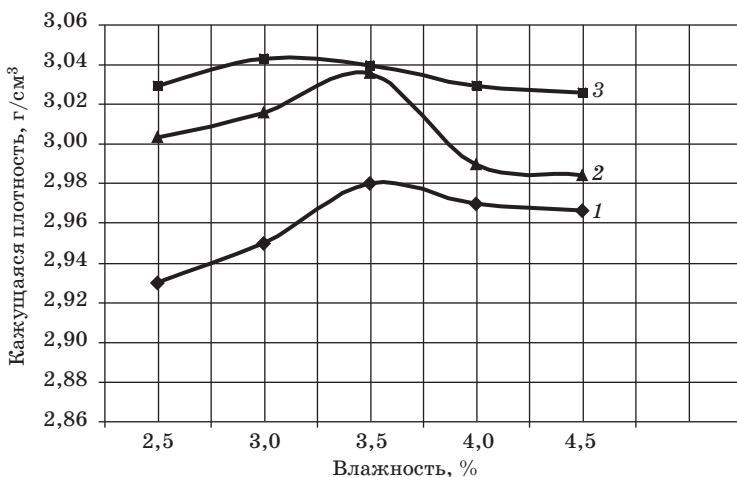


Рис. Зависимость кажущейся плотности высушенного сырца от влажности низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы и давления прессования: 1 — давление прессования 50 Н/мм<sup>2</sup>; 2 — давление прессования 75 Н/мм<sup>2</sup>; 3 — давление прессования 100 Н/мм<sup>2</sup>



Анализ полученных экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, показывает, что максимальная кажущаяся плотность свежеформованных образцов для давлений прессования 50 и 75 Н/мм<sup>2</sup> достигается при влажности массы 3,5 %, для давления прессования 100 Н/мм<sup>2</sup> — при более низкой влажности, составляющей 3,0 %. Дальнейшее увеличение влажности формовочных масс не приводит к увеличению кажущейся плотности свежеформованных образцов, что свидетельствует о наличии избыточной влаги в свежеформованных образцах.

Из графической зависимости, приведенной на рисунке, также следует, что максимальные значения кажущейся плотности высушенных образцов для давлений прессования 50 и 75 Н/мм<sup>2</sup> достигаются при влажности масс 3,5 %, для большего давления прессования (100 Н/мм<sup>2</sup>) — при меньшей влажности массы (3,0 %). Дальнейшее увеличение влажности масс, превышающее вышеуказанные значения, приводит к снижению кажущейся плотности высушенных образцов.

С увеличением удельного давления прессования от 50 до 75 и 100 Н/мм<sup>2</sup> при всех опробованных влажностях массы кажущаяся плотность свежеформованных и высушенных образцов возрастает.

Зависимость основных показателей свойств обожженных образцов от влажности формовочной массы (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %) и давления прессования (50, 75, 100 Н/мм<sup>2</sup>) приведена в табл. 4. Из данных таблицы следует, что закономерность изменения кажущейся плотности обожженных образцов сохраняется такой же, как для этих показателей свежеформованных и вы-

*Таблица 4*

**Зависимость основных показателей свойств обожженных образцов от влажности формовочной массы и давления прессования**

Влажность массы, %	Показатели свойств обожженных образцов, спрессованных при давлении, Н/мм <sup>2</sup>								
	50			75			100		
	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$
2,5	2,87	27,3	65	2,91	26,2	70	2,94	25,7	76
3,0	2,89	26,9	67	2,96	25,4	78	2,97	25,0	80
3,5	2,90	26,7	69	2,97	25,0	82	2,98	24,8	83
4,0	2,86	27,0	56	2,92	26,0	66	2,94	25,5	68
4,5	2,85	27,3	55	2,90	26,5	64	2,93	25,7	67

сушеных образцов. Для давлений прессования 50 и 75 Н/мм<sup>2</sup> кажущаяся плотность обожженных образцов увеличивается до влажности массы 3,5 %; для давления прессования, составляющего 100 Н/мм<sup>2</sup>, — до влажности массы 3,0 %. Дальнейшее увеличение влажности масс приводит к снижению показателей кажущейся плотности обожженных образцов при всех давлениях прессования.

С увеличением удельного давления прессования от 50 до 75 и 100 Н/мм<sup>2</sup> при всех опробованных влажностях масс кажущаяся плотность обожженных образцов, как и свежесформованных и высушенных, возрастает. Соответственно изменяются открытая пористость и предел прочности при сжатии обожженных образцов. Открытая пористость уменьшается, а предел прочности при сжатии увеличивается для давления прессования 50 и 75 Н/мм<sup>2</sup> до влажности массы 3,5 %, для 100 Н/мм<sup>2</sup> — до влажности массы 3,0—3,5 %.

Анализ полученных экспериментальных данных по показателям кажущейся плотности свежесформованных и высушенных образцов, а также по показателям кажущейся плотности, открытой пористости и предела прочности при сжатии обожженных образцов свидетельствует о том, что оптимальной влажностью для конкретной формовочной массы (низкоцементная корундовая бетонная масса с добавкой оксида хрома) является влажность 3,0—3,5 %, оптимальным давлением прессования — 100 Н/мм<sup>2</sup>. Эти технологические параметры обеспечивают получение свежесформованных образцов с кажущейся плотностью 3,14 г/см<sup>3</sup>, высушенных (после твердения во влажных условиях в течение 7 суток) — с кажущейся плотностью 3,03—3,04 г/см<sup>3</sup> и кажущейся плотностью, открытой пористостью и пределом прочности при сжатии обожженных образцов соответственно 2,97—2,98 г/см<sup>3</sup>, 24,8—25,0 %, 80—83 Н/мм<sup>2</sup>.

## Заключение

Исследована прессуемость массы конкретного состава — низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома, в зависимости от ее влажности (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %) и удельного давления прессования (50, 75, 100 Н/мм<sup>2</sup>). Установлены оптимальная влажность формовочной массы (3,0—3,5 %) и давление прессования (100 Н/мм<sup>2</sup>), обеспечивающие получение свежесформованных образцов с кажущейся плотностью 3,14 г/см<sup>3</sup>, высушенных (после твердения во влажных условиях

в течение 7 суток) — с кажущейся плотностью 3,03—3,04 г/см<sup>3</sup> и кажущейся плотностью, открытой пористостью и пределом прочности при сжатии обожженных образцов соответственно 2,97—2,98 г/см<sup>3</sup>, 24,8—25,0 %, 80—83 Н/мм<sup>2</sup>.

Полученные результаты исследований могут быть использованы на предприятиях — производителях технического углерода при изготовлении полусухим прессованием или набивкой изделий из поставляемых им ПАО «УКРННІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» сухих смесей, содержащих все необходимые компоненты масс. Набивку изделий, как и прессование, необходимо осуществлять до получения кажущейся плотности свежесформованного сырца не менее 3,14 г/см<sup>3</sup>.

### Библіографічний список

1. Низкоцементный корундовый хромсодержащий бетон для реакторов производства технического углерода / Т. Г. Гальченко, И. Г. Шулик, Т. М. Шляхова, Н. Г. Привалова // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2004. № 104. С. 59—67.

2. Хромсодержащий низкоцементный бетон для футеровки реакторов производства техуглерода / [Т. Г. Гальченко, И. Г. Шулик, Т. М. Шляхова, Н. Г. Привалова] // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2005. № 105. С. 112—121.

3. Зависимость свойств низкоцементного хромсодержащего корундового бетона для реакторов производства технического углерода от вида и количества диспергирующих добавок / Т. Г. Гальченко, И. Г. Шулик, Т. М. Шляхова, Н. Г. Привалова // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2009. № 109. С. 72—79.

4. Пат. 77552 Україна, МПК (2006) С 04 В 35/66, С 04 В 35/101, С 04 В 35/105 (2006.01). *Шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону*. Шулик І. Г., Гальченко Т. Г., Шляхова Т. М. ; заявник і патентовласник ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». № а200500036 ; заявл. 04.01.2005 ; опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.

5. Пат. 110518 Україна, МПК С04В 35/10, С04В 35/66, С04В 35/105. *Шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону*. В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, С. І. Рищенко, І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, О. Б. Процак ; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». № а2013 12553 ; заявл. 28.10.2013 ; опубл. 12.05.2015 Бюл. № 9.

6. О зависимости между давлением прессования и пористостью необожженных огнеупорных изделий / Бережной А. С. // *Огнеупоры*. 1947. № 3. С. 124—130.

7. Некоторые вопросы теории прессования огнеупоров / А. С. Бережной // *Сб. науч. тр. Всесоюз. науч.-исследоват. ин-та огнеупоров*. Х. : Металлургияиздат, 1956. Вып. I (XLVIII). С. 276—301.

8. *Химическая технология керамики и огнеупоров* / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной, И. А. Булавин, Г. В. Куколев, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. М. : Стройиздат, 1972. 551 с.

9. Исследование подвижности кварцеглиноземистых масс при прессовании / В. В. Примаченко, Т. В. Иващенко, Н. В. Питак // *Новые виды огнеупоров*

*и эффективность их применения* : темат. сб. науч. тр. М. : Metallurgia, 1984. С. 44—47.

10. Научные основы и новая технология изготовления крупногабаритных огнеупоров — вибролитые / В. В. Примаченко // *Развитие техн. химии в Украине* : междунар. научн.-техн. конф., Гос. акад. ж.-д. трансп. 1—3 нояб. 1995. Харьков, 1995. С. 3—4.

11. Исследование прессуемости масс из стабилизированного диоксида циркония в зависимости от их влажности и давления прессования / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Д. А. Шипковский, Л. В. Велик // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 16—22.

12. Влияние влажности и давления прессования на прессуемость хромосидных масс / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишневa, Е. И. Синокова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 30—36.

### References (transliterated)

1. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. Nizkotsementnyy korundovyy khromsoderzhashchiy beton dlya reaktorov proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda [Low-cement corundum chromium-containing castable for reactors producing carbon black]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov: Karavela Publ., 2004, № 104, pp. 59—67 (in Russian).

2. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. Khromsoderzhashchiy nizkotsementnyy beton dlya futerovki reaktorov proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda [Chromium-containing low-cement castable for the lining of reactors for the production of carbon black] *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov: Karavela Publ., 2005, no. 105, pp. 112—121 (in Russian).

3. Galchenko T. G., Shulik I. G., Shlyakhova T. M., Privalova N. G. Zavisimost' svoystv nizkotsementnogo khromsoderzhashchego korundovogo betona dlya reaktorov proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda ot vida i kolichestva dispergiruyushchikh dobavok [Dependency of properties of low-cement chrome-bearing corundum concrete for the technical carbon reactors on the type and amount of dispersing agents]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavela Publ., 2009, no. 109, pp. 72—79 (in Russian).

4. VAT "UkrNDIV im. A. S. Berezhnogo" [OJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy"]. *Shykhta dlya vyhotovlennya vysokovohnetryvkoho betonu* [Shift for the manufacturing of high-refractory castable]. Inventors: Shulik I. G., Galchenko T. G., Shlyakhova T. M. Appl: 2005-01-04, no. a200500036; publ: 2006-12-15, Bull. no. 24. IPC C 04 B 35/66, C 04 B 35/101, C 04 B 35/105. Patent Ukraine, no. 77552 (in Ukrainian).

5. PAT "UKRNDIV IMENI A. S. BEREZHNOHO" [PJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Shykhta dlya vyhotovlennya vysokovohnetryvkoho betonu* [Shift for manufacturing high-tensile castable]. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Ryishchenko S. I., Shulik I. G., Galchen-

ko T. G., Protsak O. B. Appl: 2013-10-28, no. a201312553; publ: 2015-05-12, Bull. no. 9. IPC C04B 35/10, C04B 35/66, C04B 35/105. Patent Ukraine, no. 110518 (in Ukrainian).

6. Berezhnoy A. S. O zavisimosti mezhdudavleniyem pressovaniya i poristost'yu neobozhzhennykh ogneupornykh izdeliy [On the relationship between the pressing pressure and the porosity of unfired refractory products. *Ogneupory* [Refractories]. 1947, no. 3, pp. 124—130 (in Russian).

7. Berezhnoy A. S. Nekotoryye voprosy teorii pressovaniya ogneuporov [Some Problems of the Theory of Pressing Refractories]. *Sb. nauch. tr. Vsesoyuzn. nauch.-issledovat. in-ta ogneuporov* [Coll. Sci. Proc. All-Union Scientific Research Institute of Refractories]. Kharkov: Metallurgizdat Publ., 1956, iss. I (XLVIII), pp. 276—301 (in Russian).

8. Budnikov P. P., Balkevich V. L., Berezhnoy A. S., Bulavin I. A., Kukolev G. V., Poluboyarinov D. N., Popil'skiy R. Ya. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki i ogneuporov* [Chemical technology of ceramics and refractories]. Moscow: Stroyizdat [Publishing house of literature on construction], 1972. 551 p. (in Russian).

9. Primachenko V. V., Ivashchenko T. V., Pitak N. V. Issledovaniye podvizhnosti kvartseglinozemistykh mass pri pressovanii [Investigation of the mobility of quartz-alumina masses during pressing]. *Novyye vidy ogneuporov i effektivnost' ikh primeneniya. Tematicheskoy sb. nauch. tr.* [New types of refractories and the effectiveness of their use. Thematic Coll. Sci. Proc.]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1984, pp. 44—47 (in Russian).

10. Primachenko V. V. Nauchnyye osnovy i novaya tekhnologiya izgotovleniya krupnogabaritnykh ogneuporov — vibrolit'ye [Scientific foundations and new technology for manufacturing large-size refractories — vibro-casting]. *Razvitiye tekhn. khimii v Ukraine: mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Gos. akadem. zh.-d. transp., 1—3 noyab. 1995* [Development of technical chemistry in Ukraine: Int. Sci.-Tech. Conf., The State Academy of Railway Transport, Kharkov. Nov. 1—3, 1995]. Kharkov, 1995, pp. 3—4 (in Russian).

11. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Protsak E. B., Shishkovskiy D. A., Belik L. V. Issledovaniye pressuyemosti mass iz stabilizirovannogo dioksida tsirkoniya v zavisimosti ot ikh vlazhnosti i davleniya pressovaniya [Compressibility research of mixes from stabilized zirconia dependence on their moisture and compacting pressure]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 16—22 (in Russian).

12. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Synyukova O. I. Vliyaniye vlazhnosti i davleniya pressovaniya na pressuyemost' khromoksidnykh mass [Influence of moisture and pressing pressure on compressibility of chromic oxide masses]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 30—36 (in Russian).

*Д. А. Шишковский, д-р техн. наук В. В. Примаченко  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование количества и состава стеклофазы химическим методом анализа в образцах диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке после термообработки в диапазоне температур 800—2200 °С**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для применения в футеровке камер горения высокотемпературных агрегатов, в том числе реакторов производства техуглерода, разработано и освоено производство набивных масс на фосфатной связке из диоксида циркония, стабилизированного СаО или  $Y_2O_3$ , обеспечивающих температуру службы до 2350 и 2450 °С соответственно [1—7].

В результате исследований, направленных на дальнейшее совершенствование технологии изготовления массы из плавленного диоксида циркония, в последние годы усовершенствована технология ее изготовления с использованием нового материала из диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, содержащей оксиды кальция и магния. Изделия, изготовленные из этой массы, характеризуются высокой прочностью, термостойкостью и небольшим изменением линейных размеров после обжига [8, 9, 10].

В работе [11] исследованы структура и фазовый состав огнеупоров из разработанной массы в зависимости от температуры их термообработки, так как это представляет значительный интерес и позволяет прогнозировать изменение свойств этих огнеупоров при выводе реакторов на рабочий режим и при температурах службы. Исследованиями образцов из разработанной набивной массы на фосфатной связке после термообработки в диапазоне температур 150—2200 °С было установлено, что наиболее полное взаимодействие фосфатной связки с наполнителем и тонкодисперсной связующей частью происходит в диапазоне температур 1200—1400 °С и проявляется в значительной дестабилизации

кубической фазы  $ZrO_2$ , но не приводит к разупрочнению образцов за счет образования стеклофазы в количестве, как отмечено в работе [12],  $\sim 4\text{—}8\%$ .

Однако до настоящего времени химический состав стеклофазы в диоксидциркониевой набивной массе на фосфатной связке не изучался в связи с отсутствием методики ее выделения из данного вида огнеупоров.

В настоящей статье изложены результаты разработки методики выделения стеклофазы и определения ее количества химическим методом в образцах набивной массы на основе стабилизированного диоксида циркония на фосфатной связке после термообработки. Изложены также результаты определения химического состава стеклофазы известными стандартными методами химического анализа.

Наличие методики выделения фосфатной стеклофазы и определения ее количества в совокупности с использованием других методов исследования химического состава и структуры, фазового и минералогического состава огнеупоров на основе стабилизированного диоксида циркония на фосфатной связке позволит в дальнейшем проводить более детальные исследования при разработке и совершенствовании технологии их изготовления.

### Экспериментальная часть

При разработке химического метода выделения фосфатной стеклофазы в диоксидциркониевых огнеупорах был использован опыт химико-аналитической лаборатории ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» по выделению стеклофазы, содержащейся в плавленном муллите [13] и других огнеупорных материалах.

Первоначальная задача состояла в том, чтобы подобрать реактивы, которые в течение короткого промежутка времени растворяли бы все компоненты, слагающие стеклофазу, но при этом не растворяли кристаллические фазы диоксида циркония. Стеклообразующим компонентом при образовании стеклофазы в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке является оксид фосфора. Кроме того, в ее состав теоретически могут входить другие компоненты, которые взаимодействуют с фосфатной связкой при термообработке, а именно:  $ZrO_2$  и добавки, входящие в твердый раствор плавленного диоксида циркония —  $CaO$  и  $MgO$ .

Химическая устойчивость фосфатных стекол значительно ниже, чем силикатных, что обусловлено заметной растворимостью

и гигроскопичностью  $P_2O_5$  [14]. В связи с этим стеклофаза на основе оксида фосфора легко подвергается гидролизу и распаду на отдельные компоненты под действием воды или водных растворов других реагентов. Оксиды кальция и магния являются основными и легко растворяются в соляной кислоте. По данным [15]  $ZrO_2$  является растворимым во фтороводородной кислоте (HF). Исходя из вышеизложенного, оптимальным реагентом для растворения всех компонентов стеклофазы является смесь растворов фтороводородной и соляной кислот.

На начальном этапе работы была подобрана необходимая концентрация смеси фтороводородной и соляной кислот, а также время выдержки пробы анализируемого материала в такой смеси. Подбор данных параметров необходим для избежания начала растворения кристаллических фаз  $ZrO_2$ . Для этого были приготовлены 2 смеси кислот HF+HCl с концентрациями 0,5 % + 0,5 % и 5,0 % + 5,0 %. Для эксперимента была подготовлена проба из образца после термообработки при 1400 °С, который по данным петрографического анализа содержал высокое количество стеклофазы (~ 4—8 %) [12]. Навески проб обрабатывали смесями кислот с выдержкой в течение 20 и 40 мин и затем гравиметрическим методом определяли количество нерастворимого остатка (НО). Количество растворенных фаз определяли по разности между массой пробы (100 %) и массой НО (100-НО). Результаты, усредненные из 2 параллельных определений, приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Зависимость массовой доли нерастворимого остатка и растворенных фаз в анализируемой пробе от концентрации смеси растворов кислот и времени выдержки пробы**

Концентрация смеси растворов кислот HF+HCl, %	Массовая доля нерастворимого остатка, %		Массовая доля растворенных фаз, %	
	20 мин	40 мин	20 мин	40 мин
0,5 + 0,5	94,86	94,91	5,14	5,09
5,0 + 5,0	92,19	89,71	7,81	10,29

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при обработке проб смесью растворов кислот с концентрацией 0,5 % массовая доля растворенных фаз практически не зависит от увеличения времени выдержки пробы от 20 до 40 мин. Это свидетельствует о завершении химических реакций при выдержке в течение 20 мин. Содержание растворенных фаз составляет



~ 5 %, что соответствует содержанию стеклофазы, определенному петрографическим методом (~ 4—8 %) в работе [12]. При обработке проб смесью кислот с концентрацией в 10 раз выше, т. е. 5,0 %, массовая доля растворенных фаз в пробах превышает содержание стеклофазы, определенное петрографическим методом, и с увеличением времени выдержки пробы от 20 до 40 мин продолжает увеличиваться, что свидетельствует о незавершении химических процессов, происходящих в пробе, и растворении не только стеклофазы, но и кристаллических фаз  $ZrO_2$ .

Анализ данных предварительного эксперимента позволил выбрать метод, средства измерения и реактивы для дальнейшей разработки методики выделения фосфатной стеклофазы химическим методом: метод количественного химического анализа — гравиметрический; реактив для количественного выделения стеклофазы из пробы — смесь фтороводородной и соляной кислот с концентрацией 0,5 % + 0,5 %; время обработки пробы смесью кислот — 20 мин; средство измерения, используемое при разработке и аттестации методики, — весы аналитические 2-го класса точности.

С использованием выбранного метода, средства измерения и реактивов была выполнена серия из 20 определений массовой доли нерастворимого остатка и стеклофазы в одной пробе.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

В соответствии с требованиями нормативной документации [16] была выполнена статистическая обработка результатов измерений, приведенных в табл. 2, в результате которой рассчитаны нормы погрешности (общая погрешность метода —  $\Delta$ , расхождение между результатами двух параллельных определений в разных лабораториях —  $D_2$ , в одной лаборатории —  $d_2$ , при выполнении трех параллельных определений —  $d_3$ ) определения массовой доли нерастворимого остатка в диапазоне от 90,00 до 99,00 % (эти же нормы и для массовой доли стеклофазы в диапазоне от 1,00 до 10,00%), приведенные в табл. 3.

Метрологическими характеристиками, подлежащими контролю при аттестации данной методики количественного химического анализа, являлись показатели сходимости и воспроизводимости. Расчеты, проведенные по экспериментальным данным (табл. 2) и установленным нормам погрешности (табл. 3), показали, что эти метрологические характеристики удовлетворяют требованиям нормативной документации [17].

В результате выполненных исследований разработана и аттестована методика химического анализа, предназначенная для

Таблица 2

**Результаты измерений массовой доли нерастворимого остатка и стеклофазы  
в одной пробе**

Номер измерения	Результат измерения массовой доли НО ( $X_i$ ), %	Разность между $X_i$ и $X$ , %	Массовая доля стеклофазы ( $100 - X_i$ ), %
1	94,80	-0,19	5,20
2	95,04	0,05	4,96
3	95,07	0,08	4,93
4	95,18	0,19	4,82
5	94,99	0	5,01
6	95,14	0,15	4,86
7	94,85	-0,14	5,15
8	94,87	-0,12	5,13
9	95,05	0,06	4,95
10	94,94	-0,05	5,06
11	94,79	-0,20	5,21
12	94,99	0	5,01
13	94,82	-0,17	5,18
14	94,86	-0,13	5,14
15	95,17	0,18	4,83
16	94,90	-0,09	5,10
17	95,06	0,07	4,94
18	95,03	0,04	4,97
19	95,15	0,16	4,85
20	95,10	0,11	4,90
Среднеарифметическое значение результатов из 20 измерений ( $X$ ), %	94,99		5,01

Таблица 3

**Нормы погрешности определения массовой доли нерастворимого остатка  
для диапазона от 90,00 до 99,00 %**

$\Delta$	$D_2$	$d_2$	$d_3$
0,35	0,44	0,37	0,45

использования при выполнении измерений массовой доли и химического состава стеклофазы в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке.

С использованием разработанной методики было определено количество стеклофазы и нерастворимого остатка в образцах на-

бивной массы на основе диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO на фосфатной связке, после термообработки в интервале температур 800—2200 °С. Химический состав стеклофазы и нерастворимого остатка были определены с использованием известных стандартных методов химического анализа: содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — по ГОСТ 13997.12—84; ZrO<sub>2</sub> — по ГОСТ 13997.4—84; CaO — по ГОСТ 13997.8—84; MgO — по ГОСТ 13997.9—84.

## Результаты и их обсуждение

Количество и химический состав стеклофазы и нерастворимого остатка в образцах из набивной массы после их термообработки приведены в табл. 4. Для наглядности количество стеклофазы в образцах и содержание в стеклофазе основных компонентов (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO и MgO) приведены еще и на рис. 1.

Таблица 4

Количество и химический состав стеклофазы и нерастворимого остатка в образцах из набивной массы после термообработки

Температура термообработки, °С	Нерастворимый остаток		Массовая доля стеклофазы, %	Химический состав стеклофазы, % *				
	массовая доля, %	в т. ч. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Примеси**
800	98,94	2,09	0,84	0,36/42,8	—	0,21/25,0	0,16/19,0	0,11/13,1
1200	95,10	0,39	4,90	2,26/46,1	0,38/7,8	1,28/26,1	0,94/19,2	0,04/0,8
1400	94,90	0,35	5,10	2,32/45,5	0,38/7,5	1,36/26,7	0,99/19,4	0,05/1,0
1580	95,10	0,32	4,90	2,18/44,5	0,35/7,14	1,33/27,1	0,98/20,0	0,06/1,2
1750	95,48	0,31	4,52	2,05/45,4	0,24/5,3	1,28/28,3	0,93/20,6	0,02/0,4
2000	98,17	0,10	1,83	0,53/29,0	0,54/29,5	0,42/23,0	0,31/16,9	0,03/1,6
2100	98,36	0,09	1,64	0,24/14,6	0,83/50,6	0,29/17,7	0,22/13,4	0,06/3,7
2200	98,83	0,04	1,17	—	0,80/68,4	0,18/15,4	0,12/10,3	0,07/6,0

\* В числителе — массовая доля оксидов в стеклофазе относительно всей пробы. В знаменателе — в пересчете на 100 % стеклофазы.

\*\* Массовая доля примесей принята как разность между массовой долей стеклофазы и суммой массовых долей содержащихся в ней оксидов относительно всей пробы.

Из табл. 4 и рис. 1 видно, что массовая доля стеклофазы в образцах при всех температурах их термообработки, определенная

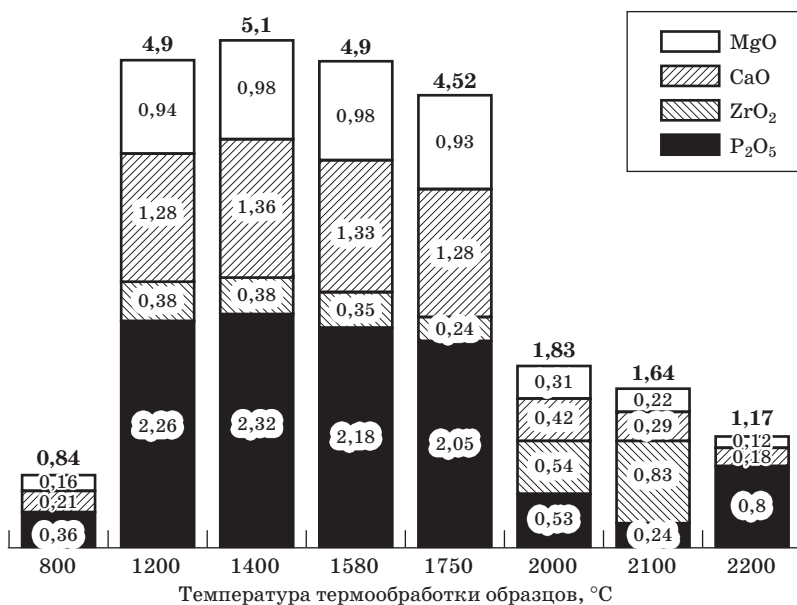


Рис. 1. Изменение количества и химического состава стеклофазы в зависимости от температуры термообработки образцов: цифры вверху столбиков — количество стеклофазы; цифры на столбиках — содержание основных компонентов в стеклофазе относительно всей пробы

по разработанной методике, практически полностью совпадает с суммой массовых долей содержащихся в ней основных компонентов (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO и MgO), определенных с помощью соответствующих стандартных методов химического анализа. Это косвенно подтверждает высокую точность определения массовой доли стеклофазы по разработанной методике.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4 и на рис. 1, в образцах после термообработки в интервале температур 1200—1750 °C содержится максимальное количество стеклофазы (4,52—5,10 %). Это свидетельствует о том, что при температуре ~ 1200 °C образуется расплав, количество и состав которого практически не изменяется вплоть до температуры 1750 °C включительно. Основные компоненты, составляющие расплав в интервале температур 1200—1750 °C, это P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO и MgO, в то время как содержание в нем ZrO<sub>2</sub> значительно меньше. Как было установлено ранее, в диапазоне температур 1200—1400 °C происходит значительная дестабилизация кубической фазы диоксида циркония [11], т. е. распад твердого раствора. Вследствие

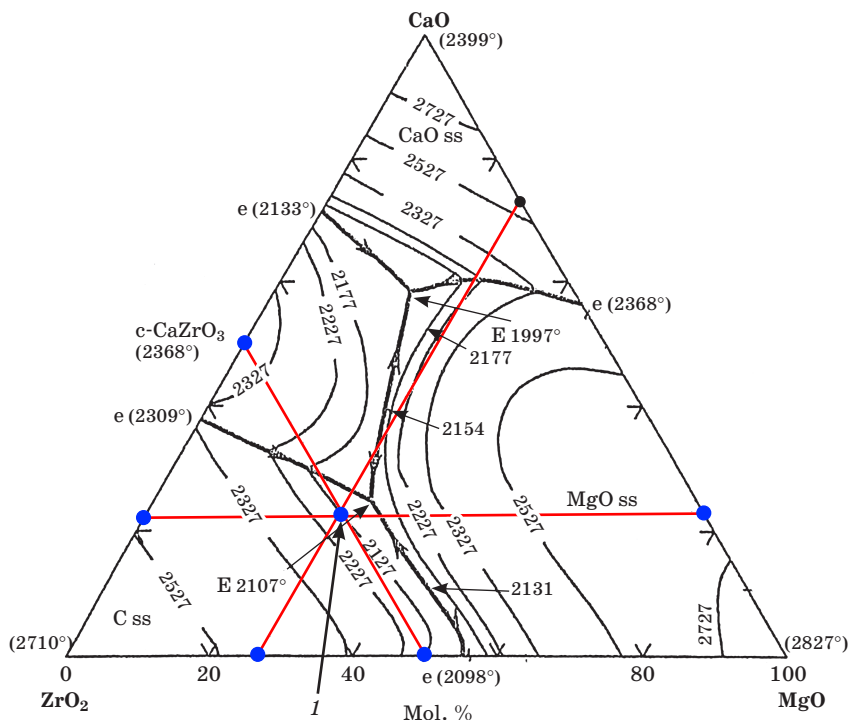


Рис. 2. Диаграмма плавления трехкомпонентной системы  $ZrO_2$ — $CaO$ — $MgO$ :  
 I — координата, соответствующая составу 23 мол. %  $CaO$ , 27 мол. %  $MgO$ ,  
 50 мол. %  $ZrO_2$

распада твердого раствора  $ZrO_2$  стабилизирующие добавки  $CaO$  и  $MgO$  в равной степени взаимодействуют с фосфатной связкой с образованием расплава, что подтверждается соотношением этих оксидов в составе стеклофазы. Остаточное количество  $P_2O_5$  в нерастворимом остатке (0,31—0,39 %) по сравнению с его количеством в составе стеклофазы, составляющее 2,05—2,32 %, свидетельствует о том, что количество кристаллических фосфатных соединений после термообработки при температурах 1200—1400 °С незначительно.

В образцах после термообработки при температурах 2000—2200 °С отмечается изменение химического состава стеклофазы и уменьшение ее количества до 1,83 и 1,17 % соответственно. Как отмечается в работе [12], изменение химического состава стеклофазы происходит вследствие испарения при указанных температурах  $P_2O_5$  и увеличения в ней содержания  $ZrO_2$ .

Количество оксида фосфора снижается до 0,53—0,24 % (при 2000—2100 °С), а при температуре 2200 °С —  $P_2O_5$  полностью отсутствует. С увеличением температуры термообработки от 2000 до 2100—2200 °С в стеклофазе увеличивается содержание  $ZrO_2$  от 0,54 до 0,80—0,83 %. Уменьшение количества стеклофазы объясняется [12] частичной кристаллизацией жидкой фазы при охлаждении образцов от 2000—2200 °С с образованием локализованных участков равномернозернистой микроструктуры.

Наличие стеклофазы после термообработки при температуре 2200 °С, несмотря на отсутствие основного стеклообразующего компонента —  $P_2O_5$ , свидетельствует о присутствии расплава в образце при указанной температуре и обусловлено соотношением оксидов в трехкомпонентной системе  $ZrO_2$ — $CaO$ — $MgO$  [18]. Для нахождения координаты данного состава были рассчитаны молярные соотношения компонентов, входящих в состав стеклофазы, после термообработки при температуре 2200 °С:  $CaO$  — 23 мол. %,  $MgO$  — 27 мол. %,  $ZrO_2$  — 50 мол. %. Найденная координата (рис. 2) находится на изотерме поверхности ликвидуса, соответствующей температуре 2127 °С, что подтверждает присутствие жидкой фазы для указанного соотношения компонентов при температуре 2200 °С.

## Выводы

В результате выполненных исследований разработана и аттестована методика выделения стеклофазы и определения ее количества химическим методом анализа в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке после их термообработки. Разработанная методика обеспечивает высокую сходимость и воспроизводимость результатов определения количества стеклофазы. Расхождение между результатами двух параллельных определений в одной лаборатории не превышает 0,37 абс. %, в разных лабораториях — 0,44 абс. %, при выполнении трех параллельных определений — 0,45 абс. % при определении массовой доли нерастворимого остатка в диапазоне от 90,00 до 99,00 и массовой доли стеклофазы в диапазоне от 1,00 до 10,00 %.

Определен, с использованием известных стандартных методов химического анализа, химический состав стеклофазы. Установлено, что в образцах из набивной массы на основе  $ZrO_2$ , стабилизированного комбинированной добавкой  $CaO$  и  $MgO$ , после термообработки при 1200 °С образуется стеклофаза, состав и количество которой практически не изменяется вплоть до тем-

пературы термообработки 1750 °С включительно. Стеклофаза, количество которой после трмообработки при температурах 1200—1750 °С составляет 4,52—5,10 %, состоит в основном из  $P_2O_5$ , CaO и MgO, содержание  $ZrO_2$  является незначительным (0,24—0,38 %). С повышением температуры термообработки до 2000—2200 °С наблюдается изменение химического состава стеклофазы вследствие испарения  $P_2O_5$  и увеличения содержания в ней  $ZrO_2$  до 0,80—0,83 %. После термообработки при температурах 2000—2200 °С наблюдается постепенное уменьшение количества стеклофазы от 1,83 до 1,17 % за счет ее частичной кристаллизации при охлаждении образцов.

### Библиографический список

1. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов // *Огнеупоры*. 1975. №7. С. 40—46.
2. Исследования свойств набивных масс на основе электроплавленной и спеченной двуокиси циркония / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, В. М. Шарова, Н. В. Гулько // *Огнеупоры*. 1977. № 7. С. 48—53.
3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. Rammed mix and products from zirconium dioxide stabilized by yttrium. *Proc. UNITECR-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth. Osaka, Japan, Oct. 19—22 2003*. Osaka, 2003, pp. 221—224.
4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors. *Proc. 48th Int. Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen, 28 and 29 Sept. 2005*. Aachen, 2005, pp. 134—137.
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. B., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of  $Y_2O_3$ -stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proc. UNITECR-2013 Congress, Victoria, Canada, Sept.10—13 2013*. Victoria, 2013, pp. 1116—1121.
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining. *Proc. 6th Int. Symp. on Refractories, Zhengzhou, China, Oct. 18—21 2012. Zhengzhou, 2012*, pp. 272—275.
7. Пат. 74643 Україна, МПК (2006) С 04 В 35/48. *Високовогнетривка маса* / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, І. Г. Шулик; Т. Г. Гальченко, С. В. Баранова; заявник та патентовласник ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». № 20031211107; заявл. 08.12.2003; опубл. 16.01.2004, Бюл. № 1.
8. Исследование состава и структуры плавного диоксида циркония, стабилизированного CaO или MgO, а также комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский, Э. Л. Карякина, В. В. Варганов // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 3—15.
9. Влияние стабилизирующей комбинированной добавки с разным соотношением CaO и MgO на свойства образцов из диоксида циркония на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский //

*Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 28—29 апр. 2015 : тез. докл. X. : Оригинал, 2015. С. 3—4.

10. Влияния вида плавленного стабилизированного и количества моноклинного диоксида циркония на формуемость набивных диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства образцов из них / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 32—24.

11. Исследование структуры и фазового состава образцов из диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой СаО и MgO, на фосфатной связке в зависимости от температуры их термообработки / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский, Э. Л. Карякина, В. В. Варганов // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 10—11 мая 2016 г. : тез. докл. X. : Оригинал, 2016. С. 3—4.

12. Изучение количества и химического состава стеклофазы образцов набивной массы из стабилизированного диоксида циркония на фосфатной связке после их термообработки / Д. А. Шишковский // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 25—26 апр. 2017 : тез. докл. X. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 14—16.

13. Фазовый химический анализ электроплавленного муллита и огнеупорных изделий на его основе / Л. А. Коробка, В. С. Шаповалов, В. А. Устиченко // *Огнеупоры*. 1978. № 12. С. 44—47.

14. *Справочник по производству стекла* / [сост. Аппен А. А. и др. ; ред. Китайгородский И. И., Сильвестрович С. И.]. М. : Стройиздат, 1963. Серия справочников по строительным материалам и изделиям, Т. 1. 1963. 1028 с.

15. *Аналитическая химия циркония и гафния* / В. И. Вернадский. М. : Наука, 1965. 241 с.

16. СОУ-Н МПП 77.080-012:2004. Нормы погрешности количественного химического анализа материалов черной металлургии. [Действующий от 2005-07-01]. К. : Минпромполитики Украины, 2004. 33 с. (Руководство Министерства промышленной политики Украины).

17. СОУ-Н МПП 77.080-10:2004. Порядок организации и проведения контроля качества результатов количественного химического анализа состава материалов черной металлургии. [Действующий от 2005-07-01]. К. : Минпромполитики Украины, 2004. 20 с. (Руководство Министерства промышленной политики Украины).

18. Ondik H. M., McMurdie H. F. *Phase diagrams for zirconium and zirconia systems*. USA: The American Ceramic Society, 1998. 525 p.

## References (transliterated)

1. Karaulov A. G. Ramming compounds of zirconia with orthophosphoric binder. *Refractories*. 1975, vol. 16, iss. 7—8, pp. 434—441.

2. Karaulov A. G., Grebenyuk A. A., Sharova N. M., Gul'ko N. V. Properties of ramming compounds based on electrofused and sintered zirconia. *Refractories*. 1977, vol. 18, iss. 7—8, pp. 422—428.

3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium. *Proc. UNITECR-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth. Osaka, Japan, Oct. 19—22 2003*. Osaka, 2003, pp. 221—224.



4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors. *Proc. 48th Int. Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen, 28 and 29 Sept. 2005*. Aachen, 2005, pp. 134—137.

5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. B., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of  $Y_2O_3$ -stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proc. UNITECR-2013 Congress, Victoria, Canada, Sept. 10—13 2013*. Victoria, 2013, pp. 1116—1121.

6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining. *Proc. 6th Int. Symp. on Refractories, Zhengzhou, China, Oct. 18—21 2012*. Zhengzhou, 2012, pp. 272—275.

7. VAT “UkrNDIV im. A. S. Berezhnoho” [OJSC “The URIR named after A. S. Berezhnoy”]. *Vysokovohnetryvka masa* [High refractory bulk]. Inventors: Prymachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G.; Galchenko T. G., Baranova S. V. Appl: 2003-12-08, no. 20031211107; publ: 2004-01-16, Bull. no. 1. IPC C 04 B 35/48. Patent Ukraine, no. 74643 (in Ukrainian).

8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Karjakina E. L., Varganov V. V. Issledovaniye sostava i struktury plavlenogo dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo CaO ili MgO, a takzhe kombinirovannoy dobavkoj, sostoyashchey iz CaO i MgO [Study the composition and structure of fused zirconia stabilized with CaO or MgO, as well as a combined additive consisting of CaO and MgO]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 3—15 (in Russian).

9. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. Vliyaniye stabiliziruyushchey kombinirovannoy dobavki s raznym sootnosheniyem CaO i MgO na svoystva obraztsov iz dioksida tsirkoniya na fosfatnoy svyazke [Influence of stabilizing combined additive with different ratio of CaO and MgO on the properties of zirconia samples on phosphate bond]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tez. dokl. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., 28—29 apr. 2015, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., 28—29 Apr. 2015, Kharkov]. Kharkov: Original Publ., 2015, pp. 3—4 (in Russian).

10. Primachenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. Vliyaniya vida plavlenogo stabilizirovannogo i kolichestva monoklinnogo dioksida tsirkoniya na formuyemost' nabivnykh dioksidtsirkoniyevykh mass na fosfatnoy svyazke i svoystva obraztsov iz nikh [Influence of the form of fused stabilized and the amount of monoclinic zirconia in the formability of printed mass zirconia phosphate bundle and properties of these samples]. *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2016, no. 116, pp. 32—42 (in Russian).

11. Primachenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Karjakina E. L., Varganov V. V. Issledovaniye struktury i fazovogo sostava obraztsov iz dioksida tsirkoniya, stabilizirovannoy kombinirovannoy dobavkoj SaO i MgO na fosfatnoy svyazke v zavisimosti ot temperatury ikh termoobrabotki [Investigation of the structure and phase composition of samples from zirconium dioxide stabilized by a combined addition of CaO and MgO on a phosphate binder depending on the temperature of their heat treatment]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tez. dokl. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., 10—11 maya 2016, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts

of Int. Sci.-Techn. Conf., May 10—11, 2016, Kharkov]. Kharkov: Original Publ., 2016, pp. 3—4 (in Russian).

12. Shishkovskiy D. A. Izucheniye kolichestva i khimicheskogo sostava steklofazy obraztsov nabivnoy massy iz stabilizirovannogo dioksida tsirkoniya na fosfatnoy svyazke posle ikh termoobrabotki [Investigation of the amount and chemical composition of the glass phase of ramming paste samples from stabilized zirconia on a phosphate binder after their heat treatment]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tez. dokl. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., 25—26 apr. 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 14—16 (in Russian).

13. Korobka L. A., Shapovalov V. S., Ustichenko V. A. Fazovyy khimicheskyy analiz elektropavlennogo mullita i ogneupornykh izdeliy na yego osnove [Phase chemical analysis of electrofused mullite and refractory products based on it]. *Ogneupory* [Refractories], 1978, no. 12, pp. 44—47 (in Russian).

14. Appen A. A. et al., comp.; Kitaygorodskiy I. I., Silvestovich S. I., eds. *Spravochnik po proizvodstvu stekla* [Handbook on glass production]. Moscow: Stroyizdat [State Publishing House of Literature on Construction, Architecture and Building Materials], 1963. Seriya spravochnikov po stroitel'nyim materialam i izdeliyam [Ser. handbooks on building materials and products], vol. 1, 1963. 1028 p. (in Russian).

15. Vernadskiy V. I. *Analiticheskaya khimiya tsirkoniya i gafniya* [Analytical chemistry of zirconium and hafnium]. Moscow: Nauka Publ., 1965. 241 p. (in Russian).

16. SOU MPP 77.080-012:2004. *Normy pogreshnosti kolichestvennogo khimicheskogo analiza materialov chernoy metallurgii* [Norms of error in the quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy]. Kyiv: Minprompolitiki Ukrainy Publ., 2004. 33 p. (Administration of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine) (in Russian).

17. SOU MPP 77.080-010:2004. *Poryadok organizatsii i provedeniya kontrolya hachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza sostava materialov chernoy metallurgii* [The order of organization and quality control of the results of quantitative chemical analysis of the composition of materials of ferrous metallurgy]. Kyiv: Minprompolitiki Ukrainy Publ., 2004. 33 p. (Administration of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine) (in Russian).

18. Ondik H. M., McMurdie H. F. *Phase diagrams for zirconium and zirconia systems*. USA: The American Ceramic Society, 1998. 525 p.

*О. А. Гамова<sup>1</sup>, С. В. Левадная<sup>1</sup>, д-р техн. наук Г. Н. Шабанова<sup>1</sup>,  
д-р техн. наук А. Н. Корогодская<sup>1</sup>, Е. П. Авдеева<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук О. В. Костыркин<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина;  
<sup>2</sup>Украинский государственный университет  
железнодорожного транспорта, г. Харьков, Украина)*

## **Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов**

### **Введение**

В свете научно-технической революции вопросы, связанные с природными ресурсами, выдвинулись в число самых насущных вопросов современности. В связи с бурным развитием производительных сил, ведущим к поглощению огромных количеств природного сырья, проблемы обеспеченности основными его видами приобрели особую актуальность.

В связи с сокращением сырьевой базы и ухудшением экологической обстановки целесообразно перерабатывать образующиеся отходы в продукты, пригодные для последующего использования. К числу отходов, которые можно рассматривать как вторичное сырье, относятся отработанные катализаторы [1—2].

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что до 1990 г. проблеме утилизации отработанных катализаторов не уделялось достаточного внимания и только в последнее время стали появляться работы по их рациональному использованию. Известны два основных направления переработки: селективное извлечение ценных компонентов, имеющих коммерческое значение, и использование отработанных катализаторов в качестве сырья для получения новых катализаторов или других материалов.

Одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности является цементная, в частности, производство огнеупорных цементов, необходимых для создания качественных жаропрочных бетонов, обладающих высокими и стабильными физико-механическими свойствами, благодаря чему они являются полными аналогами огнеупоров, однако имеющими перед ними ряд преимуществ.

К наиболее распространенным относится огнеупорный глиноземистый цемент, широко используемый в настоящее время в огнеупорных бетонах, набивных и торкрет-массах, способных противостоять одновременному действию комплекса агрессивных факторов (повышенная температура, коррозионная среда, давление), для различных отраслей промышленности, а также барийсодержащий цемент, который успешно применяется для создания тяжелых радиационностойких бетонов. Для этих цементах в качестве основного исходного сырьевого материала используются бокситы. Возможность применения отходов производства для изготовления глиноземистого и барийсодержащего цементах в качестве исходного сырья является актуальной проблемой [3—6].

В связи с ужесточением экологических стандартов, ограничивающих содержание серы и азота, а также полициклических ароматических углеводородов в моторных топливах, актуальным является совершенствование процессов глубокой гидроочистки дизельных и вакуумных дистиллятов. В основе получения подобных топлив лежит использование современных высокоактивных катализаторов гидроочистки.

В последние десятилетия на украинских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в процессе реформинга используют импортные катализаторы изомеризирующего типа, поскольку по экологическим нормам в бензинах ограничивается содержание ароматических углеводородов. Для обеспечения долгосрочной эксплуатации этих катализаторов проводят предварительную гидроочистку сырья на алюмо-кобальт-молибденовых катализаторах от серы, азота, оксида углерода. Применяемые катализаторы марок ГО, ГПС, ДТ (Россия), HDS, KF (Нидерланды) содержат оксиды молибдена, кобальта или никеля, наносимые на оксид алюминия. Используемые катализаторы имеют очень высокую термическую стойкость, длительный срок службы, устойчивость к каталитическим ядам. Срок службы таких катализаторов составляет 4—6 лет. Они имеют достаточно высокую активность в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей C—N, C—O, поэтому используются для очистки практически всех нефтяных фракций [7—9].

На ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» при конверсии углеводородов используют кобальтсодержащие катализаторы, которые после завершения промышленного цикла содержат 82—87 мас. %  $Al_2O_3$  и 13—16 мас. %  $CoO$ , что позволяет использовать их как алюминийсодержащее сырье при производстве специальных цементов.

В настоящей работе на примере отработанного кобальтсодержащего катализатора гидрирования серосодержащих органических соединений марки ГПС-4Ш показана возможность использования отработанных катализаторов для изготовления глиноземистого и барийсодержащего цементов.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных сырьевых материалов были использованы: углекислый барий технический (ТУ 95-2326-91), углекислый кальций технический (ГОСТ 4530—76), отработанный катализатор ГПС-4Ш, содержащий при пересчете на прокаленное вещество при 550 °С: 13 мас. % CoO, 87 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид кобальта марки «ч» (ТУ 6-09-2645-78).

В соответствии с ранее проведенными теоретическими исследованиями [10—12] для проведения экспериментов был задан фазовый состав ряда композиций, в которых в процессе синтеза должны образовываться гидравлически активные алюминаты кальция и бария, а также огнеупорная кобальтовая шпинель.

Заданные химический и фазовый составы разрабатываемых композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Заданные химический и фазовый составы разрабатываемых композиций

№ п/п	Химический состав, мас. %					Фазовый состав, мас. %		
	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , сверх 100 %	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	24	51	25	—	—	40	—	60
2	24	51	25	—	1	40	—	60
3	24	51	25	—	2	40	—	60
4	24	51	25	—	3	40	—	60
5	—	63	11	26	—	—	75	25
6	—	61	21	18	—	—	50	50
7	—	59	32	9	—	—	25	75
8	—	59	32	9	2	—	25	75

Помол и тщательное смешивание сырьевых компонентов проводили в виде шлама в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063 (влажность смеси составила 40—50 мас. %). Полученный сырьевой шлам высушили при температуре 105—110 °С, после чего

на гидравлическом прессе были сформованы образцы цилиндрической формы диаметром и высотой 20 мм при удельном давлении прессования 20 Н/мм<sup>2</sup>.

Обжиг образцов производили в криптоловой печи при температурах 1500—1750 °С в зависимости от заданного фазового состава. Скорость подъема температуры в печи составляла 50—70 °С/мин, измерение температуры производили с помощью оптического пирометра. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 2 ч. Образцы после обжига резко охлаждали и измельчали до полного прохождения через сито № 0063.

Для снижения температуры синтеза в сырьевые смеси составов № 2, 3, 4 и 8 был введен Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве до 3 %, что позволило снизить температуру обжига на 200 °С.

Определение нормальной плотности и сроков схватывания теста проводили с использованием прибора Вика [13]. Фазовый состав исследуемых цементных образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (анод медный, фильтр никелевый, анодное напряжение 35 кВ, анодный ток 20 мА). Температуру плавления определяли расчетным путем по методике [14].

## Результаты и их обсуждение

Штрих-рентгенограммы клинкеров наиболее перспективных составов № 4, 6 и 8 приведены на рис. 1—3.

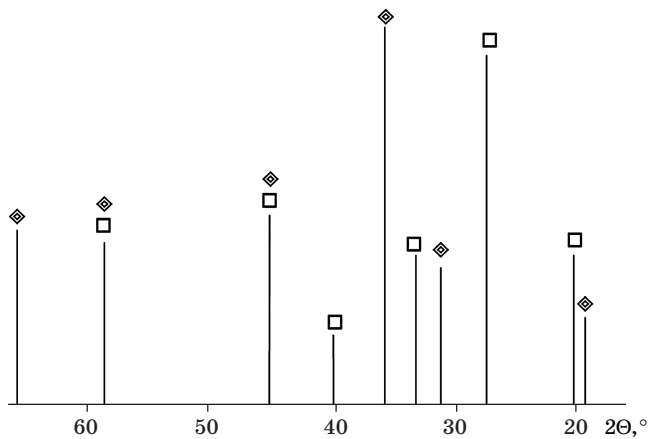


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 4:

◆ — CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, □ — BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

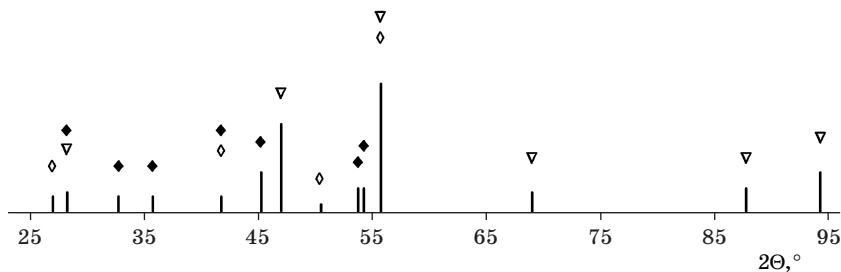


Рис. 2. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 6:  
 ◆ —  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , ▽ —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; ◇ —  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

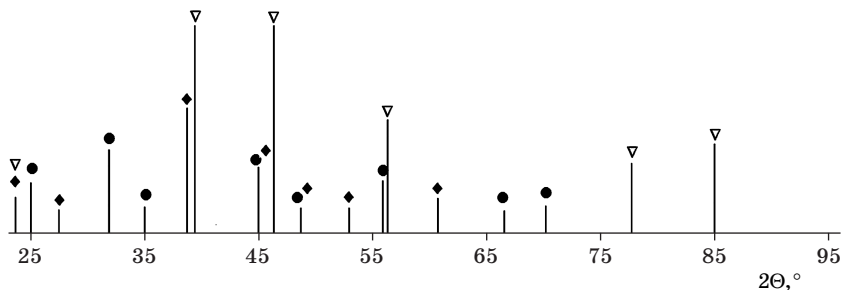


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 8:  
 ◆ —  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , ▽ —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; ● —  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$

Установлено, что в образцах № 1, 2, 3 и 4 основными фазами являются  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,315; 0,261; 0,226; 0,201; 0,179$  нм) и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$  нм). В состав образцов составов № 5 и 6 входят фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,467; 0,317; 0,297; 0,296; 0,253; 0,252; 0,239; 0,219; 0,188$  нм),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$  нм) и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $d = 0,489; 0,299; 0,268; 0,245; 0,219; 0,1995; 0,161$  нм). Составы образцов № 7 и 8 представлены фазами  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,467; 0,317; 0,297; 0,296; 0,253; 0,252; 0,239; 0,219; 0,188$  нм),  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $d = 0,444; 0,35; 0,308; 0,273; 0,259; 0,243; 0,205; 0,153$  нм) и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$  нм).

Введение оксида железа не вызвало изменений фазового состава опытных композиций, что подтверждается отсутствием соответствующих пиков на полученных штрих-рентгенограммах. В связи с чем можно предположить, что, либо оксид железа внедрился в атомные решетки основных фаз, либо содержится в очень малых количествах.

Фазовый состав полученных образцов соответствует заданному фазовому составу разрабатываемых композиций (табл. 1), кроме составов № 7 и 8, в которых, кроме предполагаемых фаз, присутствует еще фаза  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , которая имеет положительное влияние на вяжущие свойства получаемых цементных композиций.

Таким образом, в состав разработанных композиций входят как гидравлически активные алюминаты кальция и бария, которые будут придавать цементам повышенную прочность, так и кобальтовая шпинель, обеспечивающая огнеупорность составов.

Результаты физико-механических испытаний кобальтсодержащих цементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства и расчетные температуры плавления кобальтсодержащих цементов

№ композиции	В/Ц	Сроки схватывания, ч—мин		Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , в возрасте, суток			Расчетная температура плавления, °С
		начало	конец	3	7	28	
1	0,25	1—30	3—20	34,2	37,8	43,7	1827
2	0,25	1—45	3—55	39,9	44,1	49,8	1707
3	0,23	1—50	4—45	41,9	45,4	52,9	1697
4	0,24	2—00	5—25	48,6	51,2	58,9	1687
5	0,23	1—20	6—00	15,6	22,2	28,9	1600
6	0,23	0—55	5—50	20,4	40,4	58,6	1727
7	0,23	0—45	5—40	26,4	34,7	36,0	1927
8	0,22	0—37	5—45	48,9	51,2	62,8	1727

По нашему мнению, увеличение значений предела прочности при сжатии для композиций № 1—4 и № 5—8 связано с увеличением в составе полученных клинкеров конгломератов, содержащих ряд ограниченных твердых растворов, которые имеют дефектную структуру, что, в свою очередь, играет положительную роль в повышении механической прочности образцов.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что полученные экспериментальные композиции обладают высокими вяжущими свойствами, являются высокопрочными — до 62 Н/мм<sup>2</sup>, быстросхватывающимися — начало схватывания от 37 мин до 2 ч, конец — от 3 ч 20 мин до 6 ч, быстротвердеющими — прочность при сжатии через 3 суток твердения —



до 49 Н/мм<sup>2</sup>; вяжущими воздушно-влажного твердения с водоцементным соотношением 0,22—0,25. По своим свойствам они не уступают глиноземистому и барийсодержащему цементам, получаемым на основе глинозема.

Наиболее перспективными с точки зрения повышенной прочности среди барийсодержащих композиций является состав № 4, имеющий прочность при сжатии в возрасте 28 суток — 59 Н/мм<sup>2</sup>, а среди кальцийсодержащих — состав № 8, характеризующийся прочностью при сжатии в возрасте 28 суток 63 Н/мм<sup>2</sup>.

## Заключение

На основании проведенных исследований установлена возможность получения огнеупорных цементов по ресурсосберегающей технологии с использованием отработанных кобальтсодержащих катализаторов гидрогенизационных процессов. Полученные цементы, содержащие алюминаты кальция и бария, а также кобальтовую шпинель, характеризуются высокими показателями прочности — до 62 Н/мм<sup>2</sup> в возрасте 28 суток твердения, являются быстросхватывающимися — начало схватывания от 37 мин до 2 ч, конец — от 3 ч 20 мин до 6 ч, быстротвердеющими — прочность при сжатии через 3 суток твердения — до 49 Н/мм<sup>2</sup>; вяжущими воздушно-влажного твердения с водоцементным соотношением 0,22—0,25 и имеющими высокие температуры плавления (1600—1900 °С). Полученные цементы не уступают по своим свойствам глиноземистым и барийсодержащим цементам, изготовленным по традиционной технологии, и рекомендуются для использования при разработке составов неформованных огнеупоров (огнеупорных бетонов, набивных и торкрет-масс), в том числе и радиационностойких (в случае барийсодержащих составов), для различных отраслей промышленности.

## Библиографический список

1. *Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания* : справочник / Алленштейн Й., Барта П., Бартель Х. и др. ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. И. Г. Очаговой. М. : Интернет Инжиниринг, 2010. 392 с.
2. Теоретичні принципи створення сучасних поліфункціональних матеріалів з використанням відходів промисловості / Шабанова Г. М. та ін. // *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. 2006. Вип. 22. С. 105—109.
3. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. М. : Стройиздат, 1988. 272 с.

4. Барийсодержаще оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г. Н. Шабанова. Х. : НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.

5. Разработка огнеупорных бетонов на основе барийсодержащего глиноземистого цемента / О. В. Миргород // *Зб. наук. пр. «ВАТ УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2006. № 106. С. 78—82.

6. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р. М., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Костыркин О. В. // *Зб. наук. пр. УкрДАЗТ*. Х. : УкрДАЗТ, 2011. Вып. 122. С. 288—292.

7. Новый способ восстановления активности нанесенных  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов глубокой гидроочистки после окислительной регенерации / Будуква С. В., Климов О. В., Носков А. С. // *Катализ в пром-сти*. 2015. Вып. 3. С. 29—35.

8. *Практический курс гетерогенного катализа* / Ч. Сеттерфилд. М. : Мир, 1984. 520 с.

9. *Ультразвук в гетерогенном катализе* / А. В. Роменский, В. В. Казаков, Г. И. Гринь и др. Северодонецк : ОАО СГТ, 2006. 289 с.

10. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ч. 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусе системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  / Г. Н. Шабанова и др. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2016. № 7—8. С. 3—10.

11. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ч. 2. Геометро-топологический анализ субсолидусного строения системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  / Г. Н. Шабанова и др. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2016. № 7—8. С. 11—14.

12. Анализ твердофазных реакций в системе  $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  / О. В. Костыркин и др. // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Х. : НТУ «ХПИ», 2016. № 22 (1194). С. 101—106.

13. *Практикум по химической технологии вяжущих материалов* / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. М. : Высш. шк., 1973. 504 с.

14. Binary mixture of  $\text{UO}_2$  on other oxygen / Epstein L. F., Howland W. H. // *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 36, No 10. P. 334—335.

## References (transliterated)

1. Y. Allenstein, P. Barta, H. Bartel, C. Batt-Michel, F. Brunk, B. Buchberger, G. Buchebner, M. Bugajski, H. Düsinger, W. Eckstein, A. Fiskel, R. Freibe, E. Goerens, J. Harstenstein, V. Hesse, D. Neumannskämper, W. Kleinger, H.-J. Kleischat, H. Körber, V. Krasselt, R. Krebs, H. Lang, H. Leistner, E. Leopold, P. Leukel, C. Majcenovic, E. Neukunft, K.-T. Piel, S. Pirker, J. Puhl, A. Rendtel, H. Routhfuss, G. Routschka, K. Santowski, S. Stagnes, P. Umland, H. Wuthnow. *Ogneupornyje materialy. Struktura, svoystva, ispytaniya: spravochnik*. [Refractory Materials. Structure, Properties, Tests: Manual]. Translated from German by I. G. Oshagova. Moscow: Internet Engineering Publ., 2010, 392 p. (in Russian).

2. Shabanova H. M. Teoretychni pryntsyypy stvorenyya suchasnykh polifunktional'nykh materialiv z vykorystannya vidkhodiv promyslovosti [Theoretical principles of creation of modern polyfunctional materials on the use of industrial waste]. *Budivel'ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika* [Building materials, products and sanitary equipment]. 2006, iss. 22, pp. 105—109 (in Ukrainian).

3. Kuznetsova T. V., Talaber Y. *Glinozemisty tsement* [Alumina Cement]. Moscow: Stroizdat, 1997, 272 p. (in Russian).

4. Shabanova G. N. *Bariysoderzhashche oksidnyye sistemy i vyazhushchiye materialy na ikh osnove* [Barium-containing oxide systems and binders based on them]. Kharkov: NTU “KhPI”, 2006. 280 p. (in Russian).

5. Mirgorod O. V. Razrabotka ognepornykh betonov na osnove bariysoderzhashchego glinozemistogo tsementa [Development of refractory concretes based on barium-containing alumina cement]. *Zb. nauk. pr. VAT “UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavela Publ., 2006, no. 106, pp. 78—82 (in Russian).

6. Vorozhbiyan R. M., Korogodskaya A. N., Shabanova G. N., Kostyrkin O. V. Ustanovleniye vozmozhnosti ispol'zovaniya otkhodov promyshlennosti v proizvodstve glinozemistogo tsementa [Establishment of the possibility of using industrial waste in the production of alumina cement]. *Zb. nauk. pr. UkrDAZT* [Coll. sci. proc. Ukr-SURT]. Kharkov, Ukrainian State University of Railway Transport, 2011, no. 122, pp. 288—292 (in Russian).

7. Budukva S. V., Klimov O. V., Noskov A. S. Novyy sposob vosstanovleniya aktivnosti nanesennykh  $\text{SoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorov glubokoy gidroochistki posle oksislitel'noy regeneratsii [A new method for recovering the activity of supported  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts of deep hydrotreatment after oxidative regeneration]. *Kataliz v prom-sti* [Catalysis in Industry]. Moscow: LLC “Kalvis”, 2015, no. 3, pp. 29—35 (in Russian).

8. Setterfild C. H. *Prakticheskiy kurs geterogennogo kataliza* [Practical course of heterogeneous catalysis]. Moscow: World Publ., 1984, 520 p. (in Russian).

9. Romenskiy A. V., Kazakov V. V., Grin' G. I. *Ul'trazvuk v geterogennom katalize* [Ultrasound in heterogeneous catalysis]. Severodonetsk: PJSC CGT Publ., 2006, 289 p. (in Russian).

10. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Korogodskaya A. N. Analiz tverdogfaznykh ravnovesiy v sisteme  $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ . Ch. 1. Termodinamicheskiy analiz fazovykh ravnovesiy v subsoliduse sistemy  $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of solid-phase equilibria in the system of  $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ . Part 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the subsolidus of the  $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$  system]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, 2016, no. 7—8, pp. 3—10 (in Russian).

11. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Korogodskaya A. N. Analiz tverdogfaznykh ravnovesiy v sisteme  $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ . Ch. 2. Geometro-topologicheskiy analiz subsolidusnogo stroyeniya sistemy  $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of solid-phase equilibria in the system of  $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ . Part 2. Geometrical topological analysis of the subsolidus structure of the  $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$  system]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, 2016, no. 7—8, pp. 11—14 (in Russian).

12. Kostyrkin O. V., Shabanova G. N., Logvinkov S. M. Analiz tverdogfaznykh reaktsiy v sisteme  $\text{CoO—BaO—Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of solid-phase reactions in the  $\text{CoO—BaO—Al}_2\text{O}_3$  system]. *Visnyk NTU “KhPI”* [The Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. Kharkov: NTU “KhPI” Publ., no. 22 (1194), 2016, pp. 101—106 (in Russian).

13. Butt Yu. M., Timashev V. V. *Praktikum po khimicheskoy tekhnologii vyazhushchikh materialov* [Workshop on chemical technology of binding materials]. Moscow: High School Publ., 1973, 504 p. (in Russian).

14. Epstein L. F., Howland W. H. Binary mixture of  $\text{UO}_2$  on other oxygen. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 334—335.

*Д-р техн. наук І. В. Луцюк,  
д-р техн. наук Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський  
(Національний університет «Львівська політехніка»,  
м. Львів, Україна)*

## **Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення**

### **Вступ**

Вапняновмісні в'язучі отримують шляхом змішування тонкодисперсного негашеного вапна, активного мінерального компоненту та гіпсу. Такі в'язучі використовуються як основний в'язучий компонент ніздрюватих бетонів автоклавного та неавтоклавного тверднення. Приріст ранньої міцності в композиціях на основі негашеного вапна забезпечується за рахунок гідратаційного тверднення СаО в присутності аніонів  $[\text{SO}_4]^{2-}$  [1].

Використання трикомпонентних систем (гіпс—вапно—метакаолін) дозволяє вирішити проблеми часткової розчинності гіпсу двогідрату в воді та низької його міцності. Однак немає простого шляху в пошуках оптимального співвідношення між компонентами в'язучого. Автори [2] в дослідженні використовували гіпс Г-2 Н-II, гідратне вапно СL-90 і метакаолін. Міцність на стиск в'язучого оптимального складу 68,3 % Г-2, 22,36 % вапна і 9,34 % метакаоліну (водотверде відношення В/Т = 0,75) становила 16,11 Н/мм<sup>2</sup>.

Було досліджено можливість утворення еtringіту замість гідросилікатів (CSH) і гідроалюмосилікатів кальцію (CASH) [3] та встановлено, що за рівної кількості негашеного вапна і метакаоліну достатньо 8,33 % гіпсу для ініціювання даного процесу. Також за такого співвідношення між компонентами в'язучого досягнуто максимальне значення міцності каменю на стиск (понад 20 Н/мм<sup>2</sup>).

Важливу роль при синтезі композиційних в'язучих відіграють властивості вихідних речовин, зокрема негашеного вапна [4].

Метою дослідження є вибір оптимальних технологічних параметрів негашеного вапна для в'язучого в системі гіпс—вапно—метакаолін на основі порівняльного аналізу фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композиційного каменю.

## Експериментальна частина

У роботі використано наступні в'язучі та матеріали: гіпс будівельний марки Г-4 Н-П (ВАТ «Пустомитівське заводууправління вапнових заводів») відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82:2010 [5], мелене негашене вапно швидкого гасіння (Carmeuse) і мелене негашене вапно середнього гасіння (Tradical Q 90) відповідно до ДСТУ Б В.2.7-90:2011 [6], метакаолін високоактивний (ТзОВ «Західна каолінова компанія», індекс активності  $I_A = 97,4\%$ ) відповідно до ТУ У В.2.7-08.1-31108661-001:2014. Технологічні характеристики негашеного вапна різних виробників наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості негашеного вапна

Характеристика	Вид вапна	
	Вапно швидкого гасіння Carmeuse	Вапно середнього гасіння Tradical Q 90
Вміст активних CaO + MgO, мас. %	85,5	85,25
Час гасіння, хв	6,0	9,5
Температура гасіння, °C	100	100
Час досягнення температури 60 °C, хв	1,0—1,5	2,0—2,5
Залишок на ситі № 008, мас. %	12,6	2,5
Рівномірність зміни об'єму	Відповідає вимогам	Відповідає вимогам

За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) вивчався фазовий склад композиційного каменю. Дослідження проводилися методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3,0 М при  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні рентгенівської трубки БСВ-11.

Для визначення вмісту продуктів тверднення композиційного в'язучого проводився диференційно-термічний аналіз (ДТА) на приладі Паулік—Паулік—Ердей Q-1500 Д. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря. Маса зразків становила 500 мг. Еталонною речовиною був  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційного каменю визначалися на зразках-балочках  $20 \times 20 \times 80$  мм. Відносне розширення композиційних в'язучих під час тверднення досліджувалось за допомогою оптичного довжиноміра ИЗВ-21 з діапазоном шкали 0—250 мм та ціною поділки 0,001 мм. Вимірювання проводилось через кожні 24 год, при цьому одні зразки зберігались в умовах підвищеної вологості, а інші — в повітряно-сухих умовах.

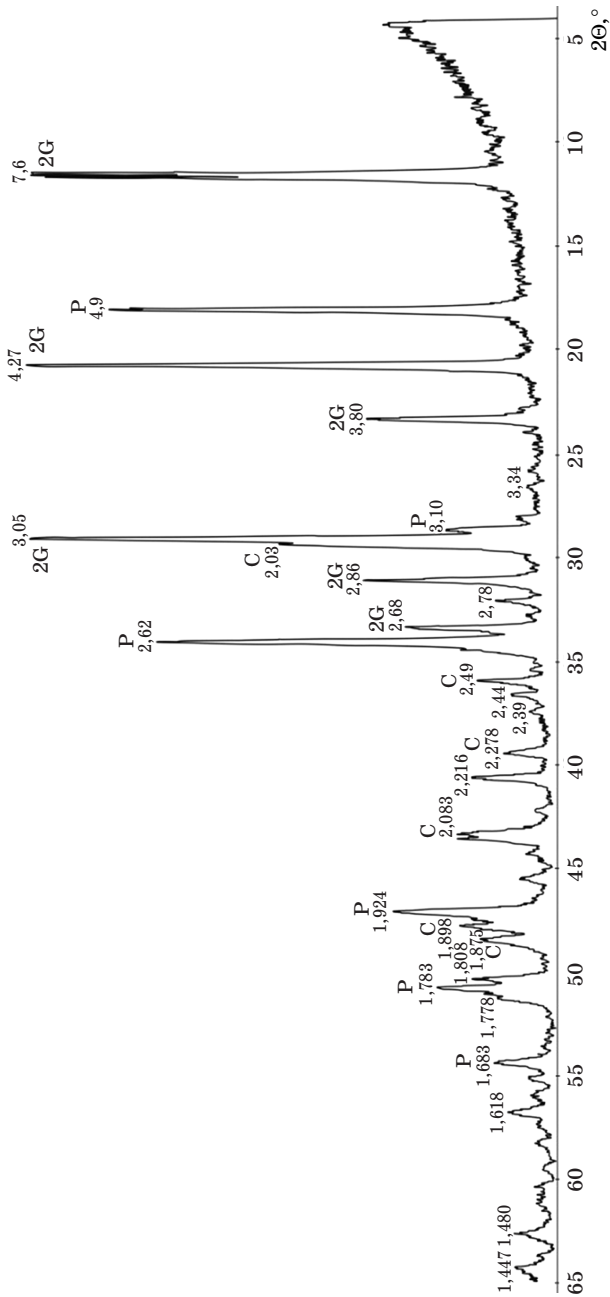


Рис. 1. Рентгенограма композиційного в'язучого складу 60 % Г-4 і 40 % СаО, що тверднуло в повітряно-сухих умовах протягом 28 дб:

P — портландит; С — кальцит; 2G — гіпсу двогідрат

## Результати та їх обговорення

Попередніми дослідженнями було визначено оптимальне співвідношення між гіпсом і вапном швидкого гасіння Carmeuse, за якого гіпсований камінь володіє найстабільнішими фізико-механічними показниками в умовах підвищеної вологості, та оптимальне водотверде відношення ( $V/T = 0,80$ ). За даного співвідношення, а саме гіпс : негашене вапно 1,5 : 1,0 і  $V/T = 0,80$  знайдено границю міцності при стиску/згині каменю, що тверднув у повітряно-сухих умовах протягом 28 діб (6,4 Н/мм<sup>2</sup> і 3,4 Н/мм<sup>2</sup> відповідно).

Методом РФА встановлено, що основними кристалічними фазами в системі гіпс—вапно (рис. 1) є гіпсу двогідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і кальцит  $\text{CaCO}_3$ , присутність яких було підтверджено відповідними тепловими ефектами на термограмі (рис. 2).

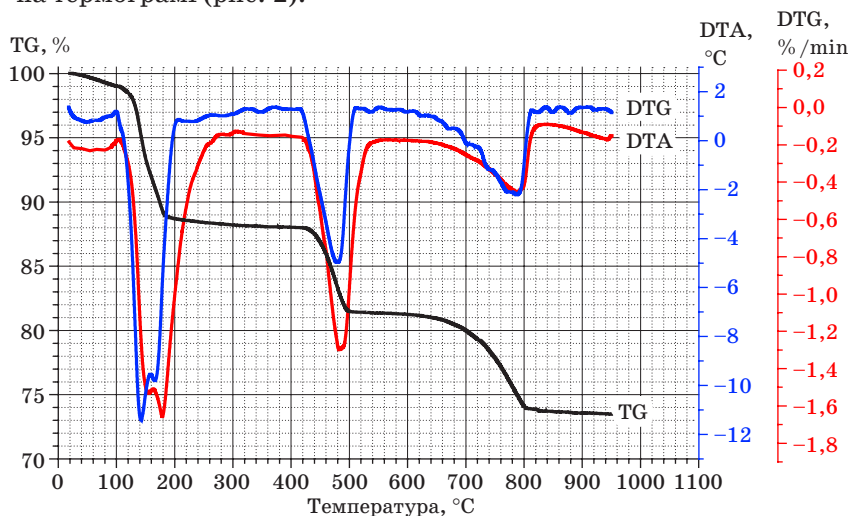


Рис. 2. Термограма композиційного в'язучого складу 60 % Г-4 і 40 % СаО, що тверднуло в повітряно-сухих умовах протягом 28 діб

Відповідно до результатів ДТА на кривій досліджуваного композиційного в'язучого спостерігаються три ендотермічні ефекти: подвійний з максимумами за температур 150 °C (дегідратація гіпсу до напівводного) і 180 °C (повне обезводнення); з максимумом за 480 °C (дегідратація портландиту і перехід у СаО); з максимумом за 790 °C (дисоціація кальциту на СаО і  $\text{CO}_2$ ). За даними термогравіметричного вимірювання розраховано кількості окремих продуктів тверднення: гіпсу двогідрат

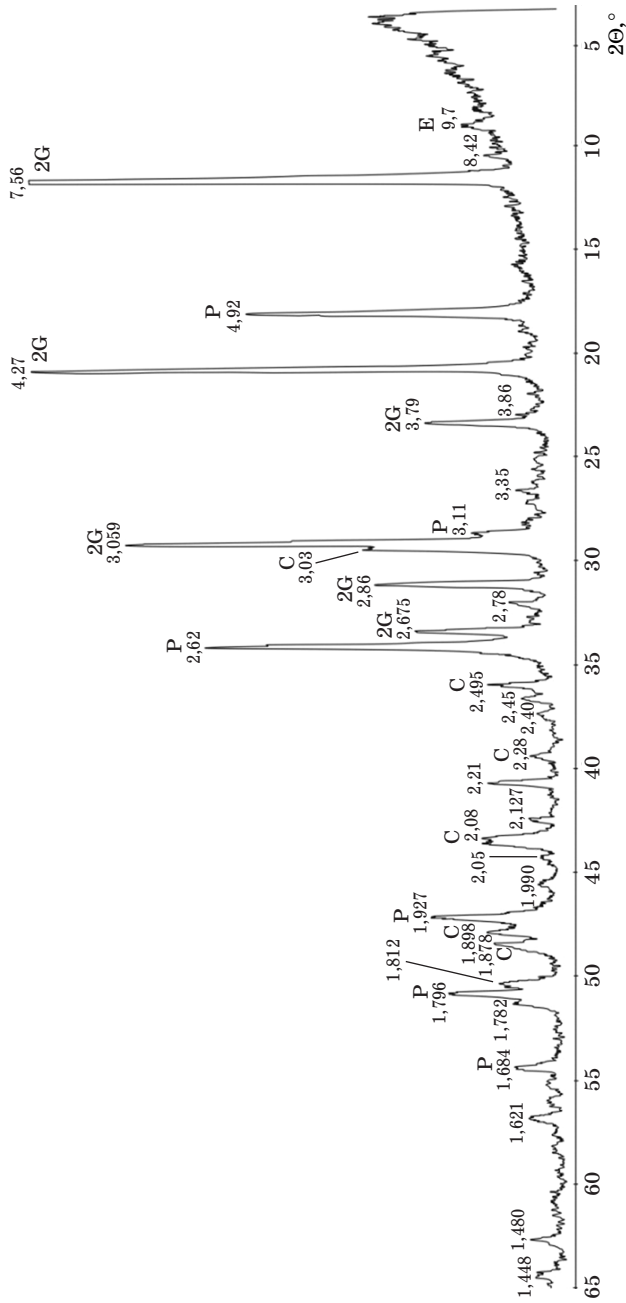


Рис. 3. Рентгенограма композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну, що твердуло в повітряно-сухих умовах протягом 84 діб:

Р — портландит; С — кальцит; 2G — гіпсу двогідрат; Е — етрингіт



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 52,56 %, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — 27,55 %, кальцит  $\text{CaCO}_3$  — 17,06 %.

Для створення оптимальних умов формування еtringіту  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , який інтенсифікує набір міцності каменю [7], у склад гіпсовапняного в'язучого було введено третій компонент — метакаолін у кількості 5 %. Окрім активної участі в процесах раннього структуроутворення, волокнисті кристали еtringіту підвищують міцність на згин та протидіють процесам усадки каменю.

На рентгенограмі композиційного в'язучого з добавкою метакаоліну (рис. 3) виявлено еtringіт ( $d$ , нм: 0,973). Крім того, міжплощинні віддалі гіпсу двогідрату ( $d$ , нм: 0,379 і 0,3059), портландиту ( $d$ , нм: 0,493; 0,311; 0,263; 0,193) і кальциту ( $d$ , нм: 0,3035; 0,2285; 0,2095; 0,1913) на даній рентгенограмі нижчої висоти, ніж на рис. 1. Це свідчить про те, що в системі гіпс—вапно—метакаолін протікає реакція утворення еtringіту, у якій беруть участь як гіпс, так і  $\text{CaO}$ . Відповідно, в продуктах тверднення зменшується кількість гіпсу двогідрату, портландиту та кальциту.

Паралельно було проведено дослідження композицій з вмістом вапна середнього гасіння (Tradical Q 90). Вплив виду вапна на границю міцності при стиску каменю зображено на рис. 4. Для зразків 1 і 2 спостерігається позитивна динаміка набору міцності, основний приріст якої відбувається до 14 доби. При зберіганні зразків за вологості 80—90 % (1' і 2') міцність каменю з часом майже не змінюється. За різних умов тверднення, кращі фізико-механічні показники характерні для в'язучого з вапном швидкого гасіння — 1, 1'.

У ранні терміни тверднення міцність зразків композиційного в'язучого визначається гідратацією гіпсу і вапна, а з 3-ї доби — перекристалізацією портландиту та активацією метакаоліну з протіканням реакцій пуццоланізації.

Було визначено відносно розширення композиційного каменю (рис. 5). Максимальне розширення зразків 1 і 2 спостерігається у віці 3 діб, а деформаційні зміни практично припиняються до 14 доби. Розширення зразка з вапном 1' має лінійний характер і після 84 діб тверднення становить 8 мм/м. Лінійний характер розширення спостерігається і для зразка 2', однак з 28 до 84-ї доби відбувається надмірне розширення каменю (22,3 мм/м), яке зумовлене вищою температурою випалу вапна і, як наслідок, повільною гідратацією  $\text{CaO}$ . Стабільне утворення нових порцій еtringіту в часі (у зразках 1' і 2') гарантується вологими умовами тверднення.

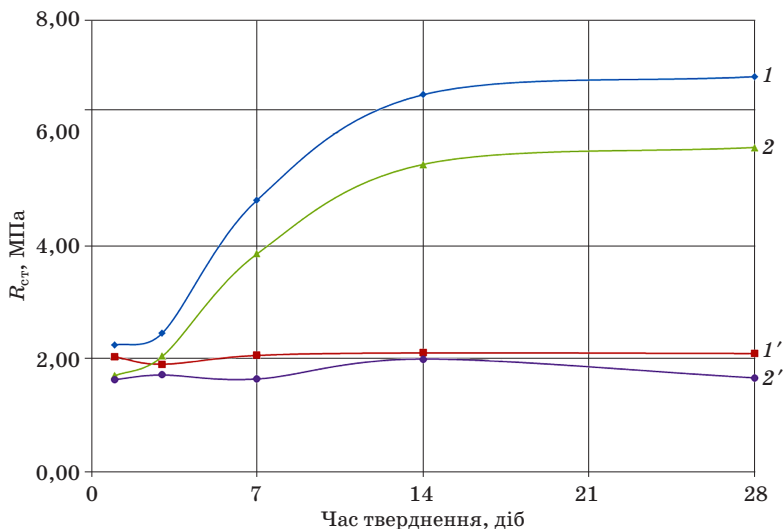


Рис. 4. Вплив виду вапна на границю міцності при стиску композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну:  
 1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;  
 2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

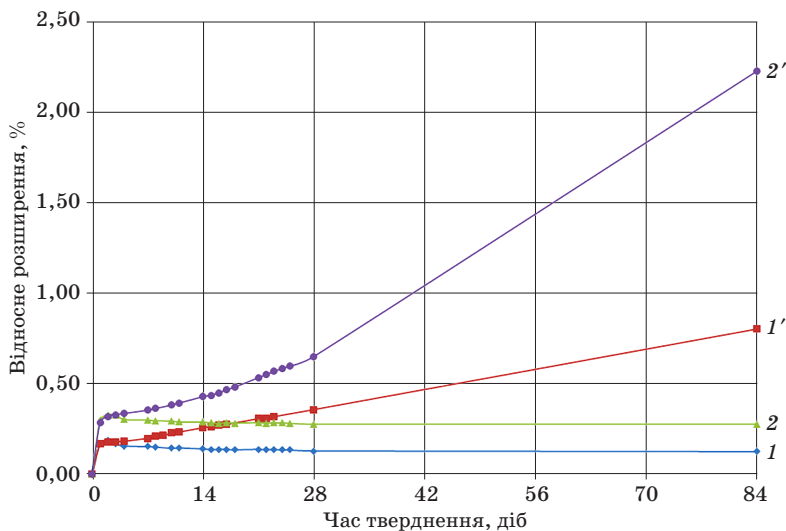


Рис. 5. Вплив виду вапна на деформацію розширення композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну:  
 1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;  
 2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

Відносна втрата маси зразків 1 і 2 (рис. 6) завершується до 3—4 доби, і саме з цього часу відбувається стрімке зростання міцності каменю, що зумовлене покращенням контакту між кристалічними фазами та карбонізацією вапна (частковий приріст маси становить 1,86 % і 0,25 % для каменю з вапном Carmeuse і Tradical відповідно). Для зразків 1' і 2' з деформацією розширення уповільнюється відносна втрата маси, адже значна кількість води зв'язується еtringітом.

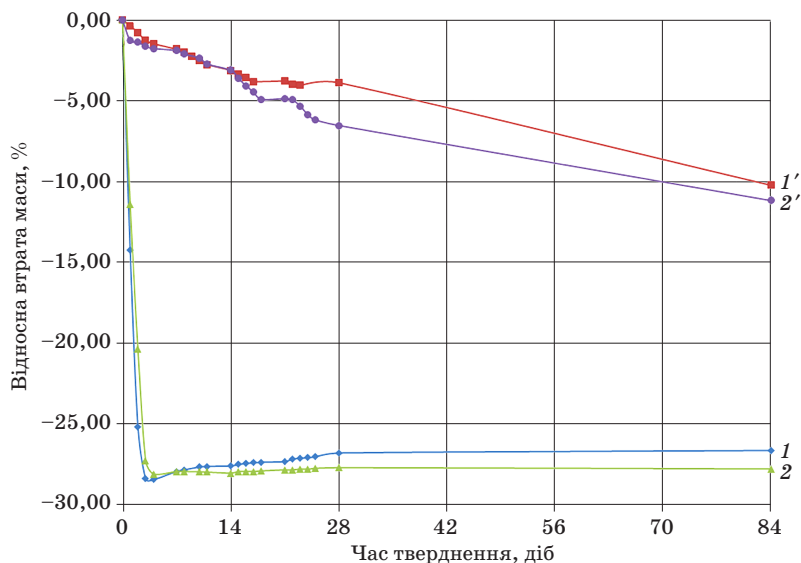


Рис. 6. Вплив виду вапна на відносну втрату маси композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну:

1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;  
2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

Порівняння фізико-механічних і експлуатаційних властивостей в'язучого наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну після 28 днів тверднення (В/Т = 0,80)

Характеристика	Вапно Carmeuse		Вапно Tradical	
	1	1'	2	2'
Міцність на стиск/згин, Н/мм <sup>2</sup>	7,00/3,26	2,11/1,09	5,75/2,33	1,68/0,79
Водопоглинання за масою, %	39,42	3,12	40,05	3,49
Вологість, %	0,31	26,39	0,56	26,67
Деформація усадки, мм/м	+1,3	+3,6	+2,8	+6,5
Коефіцієнт водостійкості	0,41	0,39	0,39	0,36

## Висновки

На основі проведених досліджень встановлено, що композиційне в'язуче з вапном швидкого гасіння володіє більшою міцністю на 20—40 % (незалежно від умов тверднення), ніж в'язуче з вапном середнього гасіння. Також в'язуче з вапном швидкого гасіння має вищий коефіцієнт водостійкості та піддається меншим деформаційним змінам. Тому оптимальним варіантом для в'язучого в системі гіпс—вапно—метакаолін є використання вапна швидкого гасіння, яке має оптимальні технологічні параметри.

## Бібліографічний список

1. Хімічна технологія вапна : навч. посіб. / Я. Б. Якимечко. Львів : Растр-7, 2015. 186 с.
2. Calcined gypsum—lime—metakaolin binders: Design of optimal composition / Vimrová A., Keppert M., Michalko O., Černý R. // *Cement & Concrete Composites*. 2014. № 52. P. 91—96.
3. Study of hydration products in the model systems metakaolin—lime and metakaolin—lime—gypsum / Žemlička M., Kuzielová E., Kuliffayová M. [et al.] // *Ceramics — Silikáty*. 2015. № 59 (4). P. 283—291.
4. Effects of lime treatment on the microstructure and hydraulic conductivity of Héricourt clay / Tran T. D., Cui Y.-J., Tang A. M. [et al.] // *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2014. № 6. P. 399—404.
5. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 В'язучі гіпсові. Технічні умови. [Чинний від 2011-03-01]. Київ, 2010. 29 с.
6. ДСТУ Б В.2.7-90:2011 Вапно будівельне. Технічні умови. [Чинний від 2012-10-01]. Київ, 2012. 36 с.
7. Метакаолін в будівельних розчинах та бегонах : монографія / Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян. К. : КНУБіА, 2007. 216 с.

## References (transliterated)

1. Yakymechko Ya. B. *Khimichna tekhnolohiya vapna. Navchal'nyy posibnyk* [Chemical technology of lime. Manual]. Lviv, Rastr-7 Publ., 2015. 186 p.
2. Vimrová A., Keppert M., Michalko O., Černý R. Calcined gypsum—lime—metakaolin binders: Design of optimal composition. *Cement & Concrete Composites*, 2014, no. 52, pp. 91—96.
3. Žemlička M., Kuzielová E., Kuliffayová M. [et al.] Study of hydration products in the model systems metakaolin—lime and metakaolin—lime—gypsum. *Ceramics — Silikáty*, 2015, no. 59 (4), pp. 283—291.
4. Tran T. D., Cui Y.-J., Tang A. M. [et al.] Effects of lime treatment on the microstructure and hydraulic conductivity of Héricourt clay. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2014, no. 6, pp. 399—404.
5. DSTU B V.2.7-82:2010. *V'язhuchi hipsovi. Tekhnichni umovy* [State Standard of Ukraine B V.2.7-82:2010. Binding plaster. Specifications]. Kyiv, 2010, 29 p.
6. DSTU B V.2.7-90:2011. *Vapno budivel'ne. Tekhnichni umovy* [State Standard of Ukraine B V.2.7-90:2011. Lime construction. Specifications]. Kyiv, 2012, 36 p.
7. Dvorkin L. Y., Lushnikova N. V., Runova R. F., Troyan V. V. *Metakaolin v budivel'nykh rozchynakh ta betonakh. Monohrafiya* [Metakaolin in building solutions and concretes. Monograph]. Kyiv, KNUBA Publ., 2007, 216 p.

*Д-р техн. наук С. Ю. Саенко,  
канд. физ.-мат. наук В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов,  
Е. А. Улыбкина, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, И. В. Колодий  
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Упрочнение калий-магний-фосфатного цемента путем введения добавок волластонита и шлаков металлургических комбинатов**

### **Введение**

По сравнению с обычным портландцементом калий-магний-фосфатный цемент (КМФЦ) имеет следующие преимущества: почти нейтральный рН, низкая усадка при твердении и высокая начальная прочность при сжатии [1, 2]. Эти свойства позволяют использовать КМФЦ для быстрого ремонта поврежденных дорог, мостов и взлетно-посадочных полос, при кондиционировании различных видов радиоактивных отходов, для создания радиационно-защитных материалов и стоматологических форм с антибактериальными свойствами [3—6]. Лучшие результаты при применении КМФЦ достигаются при использовании упрочняющих добавок. При этом используются как природные упрочняющие добавки, например волластонит, так и добавки, представляющие собой отходы металлургического, химического производства и других видов хозяйственной деятельности (зола от сжигания топлива, шлаки, шламы и др.).

Волластонит как упрочняющий материал выгодно отличается от других природных аналогов благодаря игольчатой форме кристаллов, сохраняющейся при измельчении. Волластонит широко применяется в толстослойных строительных системах для обеспечения механической прочности и стабильности.

При практическом применении КМФЦ часто смешивают (до 50 мас. %) с летучей золой от сжигания угля с целью уменьшения себестоимости, снижения количества воды для образования пасты и увеличения механической прочности полученных композитов. По мнению авторов статьи [7], добавка летучей золы в КМФЦ способствует повышению механической прочности благодаря формированию вторичной фазы, характеризующейся кремний-фосфатными связями.

Хорошо известно, что шлаки, шламы и другие отходы металлургического производства являются хорошими сорбентами как тяжелых металлов, так и радионуклидов [8]. Таким образом, включение шлаков металлургических комбинатов может привести к увеличению плотности и механической прочности КМФЦ, а также увеличит их сорбционную способность, что очень важно в случае применения таких материалов для иммобилизации радиоактивных отходов.

В данной работе ставится цель исследовать механическую прочность при сжатии, структуру и фазовый состав калий-магний-фосфатного цемента с различным количеством добавок волластонита и шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината.

### Экспериментальная часть

С целью приготовления КМФЦ образцов с добавками волластонита и шлаков использовали следующие компоненты: термообработанный при температуре 1300 °С оксид магния MgO (марка ч), дигидрофосфат калия  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  (марка ч), дистиллированная вода, микроволластонит  $\text{CaSiO}_3$  (ТУ 5777-006-40705684-2003, МИВОЛЛ 10-97, ЗАО «ГЕОКОМ», Россия) и измельченные шлаки металлургических заводов. КМФЦ, который образуется в этом процессе, основан на реакции:



Таким образом, исходные компоненты брались в пропорции: MgO : вода :  $\text{KН}_2\text{PО}_4 = 1 : 2 : 3$ . Для получения образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. %  $\text{CaSiO}_3$  и КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % шлака необходимые количества MgO,  $\text{KН}_2\text{PО}_4$ , волластонита и шлаков предварительно перемешивали, а затем добавляли воду. Полученную массу перемешивали в течение 5—10 мин до пастообразного состояния и помещали в форму в виде куба с ребром 50 мм для дальнейшего твердения. Температура пасты поднималась до 43 °С, а затем опускалась до комнатной. Образцы выдерживали в формах в течение 28 суток при комнатной температуре.

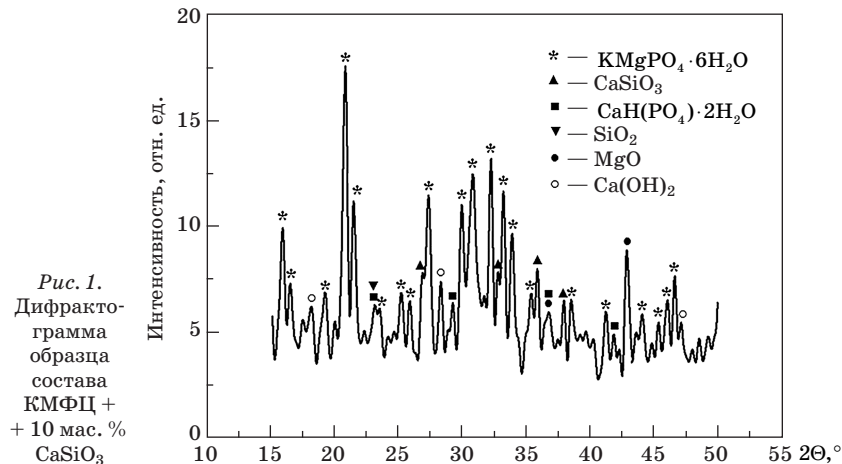
Для измельчения шлаков до 40—60 мкм использовали планетарную мономельницу «Pulverisette 6» (Германия). Фазовый состав КМФЦ материалов исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4-07 в медном  $\text{CuK}_\alpha$  излучении с примени-

ем Ni селективно поглощающего фильтра). Для идентификации фаз использовали базу дифракционных данных ASTM. Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония), оборудованном термополовой электронной пушкой. Для определения химической неоднородности и топографии поверхности использовали датчик отраженных электронов. Дополнительно изображения исследовали в суммарном режиме вторичных и отраженных электронов. Элементный анализ проведено методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью анализатора INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, Великобритания). Кажущуюся плотность КМФЦ образцов определяли гидростатически по ГОСТ 2409—95. Испытания КМФЦ образцов на механическую прочность при одноосевом сжатии проводили на испытательной машине Р-10 в соответствии со стандартом ASTM C109/C109M-07, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens), который предусматривает использование образцов в виде кубов размером 50 × 50 × 50 мм [9].

## Результаты и их обсуждение

### Добавка волластонита

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в состав композитного материала КМФЦ + волластонит входит главным образом калий-магниевый фосфат  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ASTM 35-0812) и волластонит  $\text{CaSiO}_3$  (ASTM 45-0156) (рис. 1).



Кроме того, в меньшем количестве наблюдаются такие соединения, как исходный оксид магния  $MgO$  (ASTM 45-0946), а также брусит  $CaH(PO_4) \cdot 2H_2O$  (ASTM 04-0740), оксид кремния  $SiO_2$  (ASTM 46-1045) и гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$  (ASTM 44-1418), которые образовались в ходе возможного гидролиза волластонита и реакции с  $KH_2PO_4$ :



На рис. 2 показано СЭМ изображение микроструктуры КМФЦ и КМФЦ + 10 мас. % волластонита. В отличие от КМФЦ

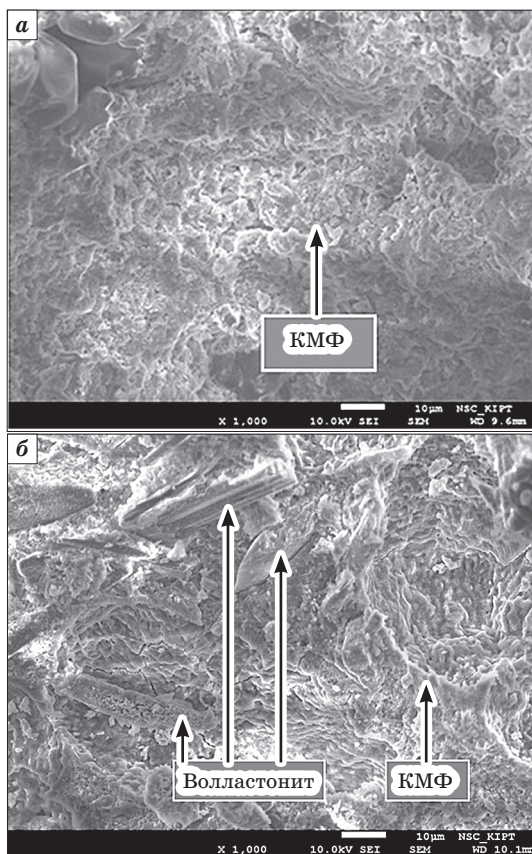


Рис. 2. СЭМ изображение микроструктуры КМФЦ образцов:

- a* — без волластонита,
- б* — с добавкой 10 мас. % волластонита

образцов с достаточно однородной структурой (рис. 2, *a*), образцы КМФЦ + 10 мас. % волластонита представляют собой калий-магниевую фосфатную матрицу с включенными кристаллами волластонита (рис. 2, *б*). Также для образцов КМФЦ + 10 мас. % волластонита характерно появление микротрещин, особенно в местах нахождения кристаллов волластонита. Появление микротрещин связано с процессом сушки в присутствии избытка воды. В процессе сушки происходит усадка, появляются и растут микротрещины. В результате межфазные трещины появляются между фосфатом и волластонитом. Однако большинство этих



микротрещин распространяется в матрице калий-магниевого фосфата до тех пор, пока они не останавливаются частицами волластонита. То есть волластонит выступает в качестве второй фазы, которая упрочняет калий-магний-фосфатную матрицу.

Результаты механических испытаний КМФЦ образцов с добавкой волластонита при сжатии приведены в табл. 1. Испытания проводили на образцах после 28 суток твердения. В процессе испытаний наблюдался хрупкий характер разрушения образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. %  $\text{CaSiO}_3$ . Образцы раскалывались на три—пять частей.

*Таблица 1*

**Результаты испытаний на сжатие КМФЦ образцов с волластонитом**

Состав	Добавки, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>
КМФЦ	—	8,6
КМФЦ + волластонит	10	14,7
	15	17,5
	20	23,2

Как видно из табл. 1, наблюдается тенденция повышения предела прочности при сжатии с увеличением количества введенного волластонита.

### *Добавка шлаков металлургических комбинатов*

Состав доменного шлака, его свойства и выход зависят от химического и минералогического состава пустой породы железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от марки выплавляемого чугуна. Основу доменных шлаков составляют оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{FeO}$ . Для большинства шлаков массовая доля первых четырех оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  составляет около 90 % [11].

На рис. 3 приведены дифрактограммы шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината. Как видно, шлак Мариупольского комбината значительно отличается по фазовому составу от шлаков завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината. Для шлака Мариупольского комбината характерно наличие следующих основных фаз: геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (ASTM 35-0755), окерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (ASTM 35-0592), а также волластонит  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и двухкальциевый силикат  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ASTM 36-0642). В меньшей

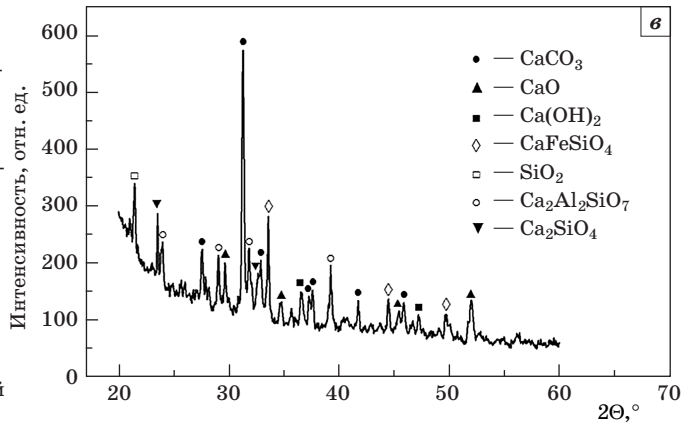
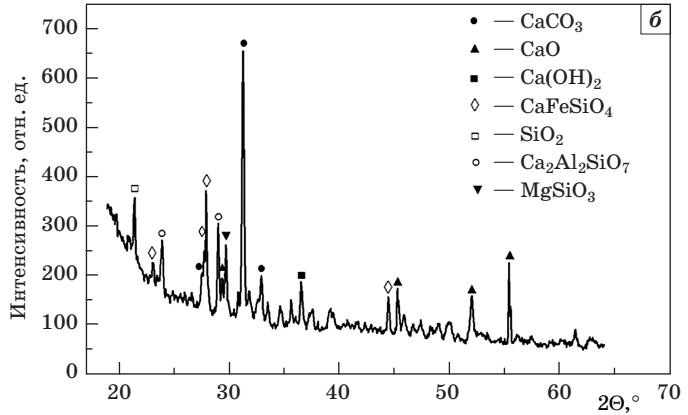
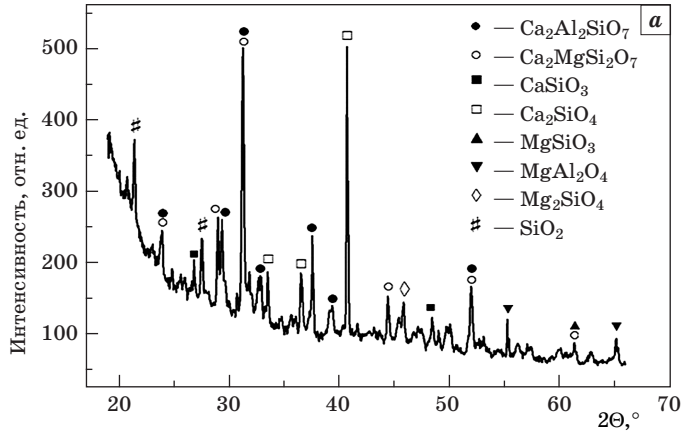


Рис. 3. Дифрактограммы образцов шлаков:  
 а — Мариупольский металлургический комбинат,  
 б — завод «Запорожсталь»,  
 в — Днепропетровский металлургический комбинат

степени наблюдаются магнийсодержащие соединения: метасиликат магния  $MgSiO_3$  (ASTM 39-0300), магний-алюминиевая шпинель  $MgAl_2O_4$  (ASTM 21-1152) и форстерит  $Mg_2SiO_4$  (ASTM 34-0556), оксид кремния  $SiO_2$  (рис. 3, а).

В отличие от шлака Мариупольского металлургического комбината шлаки завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината содержат основную фазу — карбонат кальция  $CaCO_3$ , которая образуется при взаимодействии оксида  $CaO$  и гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$  с  $CO_2$ . Видны также пики, характерные для остатков  $Ca(OH)_2$ ,  $CaO$  и сложного феросиликата кальция состава  $CaFeSiO_4$ . Кроме того, наблюдаются характерные для всех трех рассмотренных шлаков металлургических комбинатов соединения геленита  $Ca_2Al_2SiO_7$  и оксида кремния  $SiO_2$ . Фазовый состав этих двух шлаков отличается тем, что в шлаке завода «Запорожсталь» обнаружен метасиликат магния  $MgSiO_3$ , в то время как в шлаке Днепропетровского металлургического комбината присутствует двухкальциевый силикат  $Ca_2SiO_4$  (рис. 3, б, в). На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов КМФЦ с 15 мас. % шлаков.

Как видно из рис. 4, основной фазой образцов КМФЦ + 15 мас. % шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината является калий-магний фосфат  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$  со структурой К-струвита, который выполняет роль матрицы и обеспечивает целостность материала. Кроме основной фазы в образце КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината были идентифицированы (рис. 4, а): геленит  $Ca_2Al_2SiO_7$ , окерманит  $Ca_2MgSi_2O_7$ , двухкальциевый силикат  $Ca_2SiO_4$  и оксид магния  $MgO$ . Отсутствие волластонита  $\beta$ - $CaSiO_3$ , оксида кремния  $SiO_2$ , метасиликата магния  $MgSiO_3$ , магний-алюминиевой шпинели  $MgAl_2O_4$  и форстерита  $Mg_2SiO_4$  можно объяснить тем, что имеет место химическое взаимодействие в водной среде между этими соединениями и исходным компонентом для синтеза калий-магниевого фосфата — дигидрофосфатом калия  $KH_2PO_4$ . Следует отметить, что в отличие от образцов КМФЦ + 10 мас. % волластонита, в которых волластонит присутствовал в достаточном количестве, в шлаке Мариупольского металлургического комбината его количество незначительно и после его гидролиза и реакции с  $KH_2PO_4$  следов  $\beta$ - $CaSiO_3$  в образцах КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината не наблюдается. Также не обнаружены кристаллы волластонита на микрофотографиях

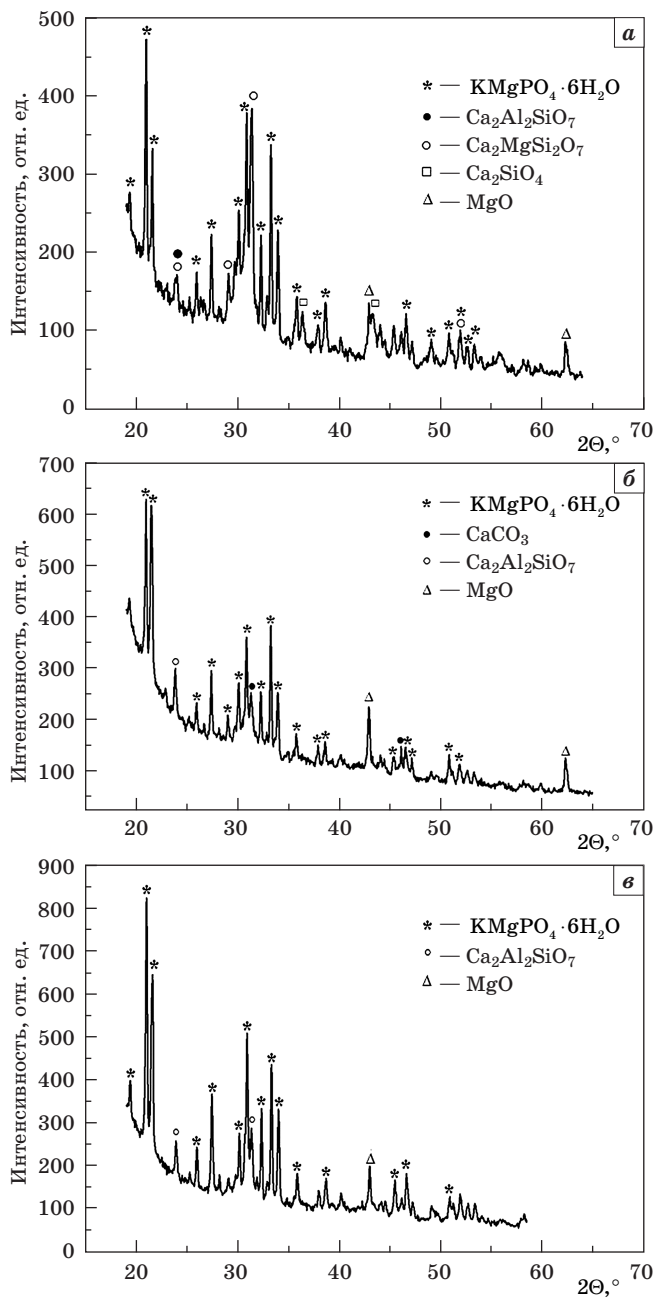


Рис. 4. Дифрактограммы образцов КМФЦ+15 мас. % шлаков:  
 а — Мариупольский металлургический комбинат,  
 б — завод «Запорожсталь»,  
 в — Днепропетровский металлургический комбинат

микроструктуры образцов КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината (рис. 5, а).

Данные РФА образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Днепропетровского металлургического комбината свидетельствуют о том, что в ходе реакции синтеза калий-магниевого фосфата, вероятно, как и в случае со шлаком завода «Запорожсталь» (рис. 4, б), происходит полное растворение всех соединений, кроме геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Таким образом, в состав образца КМФЦ + 15 мас. % шлака Днепропетровского металлургического комбината входит в основном калий-магний фосфат, не прореагировавший оксид магния и в небольшом количестве геленит

(рис. 4, в). Из данных РФА КМФЦ + 15 мас. % шлаков видно, что непрореагировавший оксид магния не гидратируется (рис. 4), что, возможно, связано с длительностью реакции (~ 20 мин) при получении КМФЦ.

Электронно-микроскопические снимки образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината представлены на рис. 5. Полученный материал представлен калий-магний-фосфатной матрицей с достаточно равномерно распределенными включениями сферической формы с различными диаметрами от 40 до 200 мкм (рис. 5, а). Большая часть из

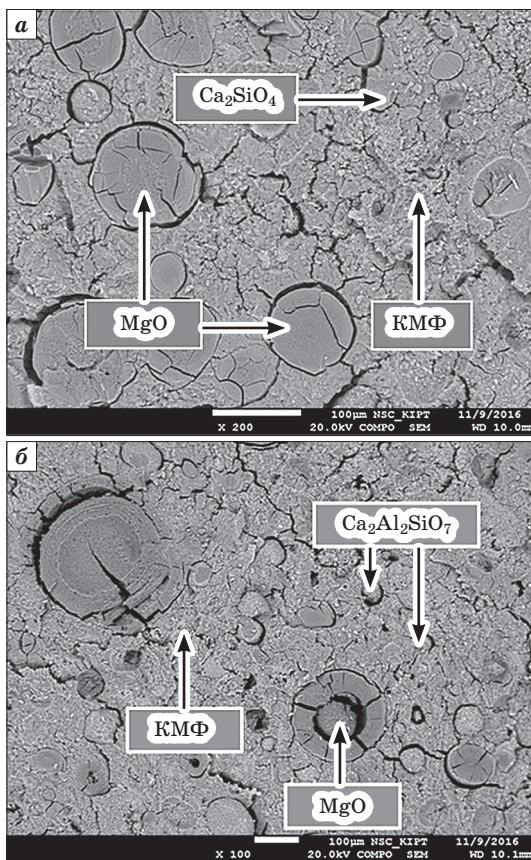


Рис. 5. Микроструктура образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината

них представлена оксидом магния, не вступившим в реакцию. Каждое отдельное включение состоит из сферической центральной части и поверхностной оболочки, которая или отделилась, или соединена с центральной частью (рис. 5, б). Как показал химический анализ, чем ближе к центру такого включения, тем количество магния увеличивается, а количество калия и фосфора уменьшается. Это говорит о том, что в первую очередь участвовали в реакции синтеза калий-магниевого фосфата частицы порошка оксида магния, расположенные на поверхности таких включений. Наличие большого количества непрореагировавшего MgO возникло еще и благодаря тому, что шлак Мариупольского металлургического комбината

содержит значительное количество магнийсодержащих соединений, которые могут участвовать в химических реакциях и конкурировать с магнием исходного MgO.

Это подтверждается тем, что при исследовании микроструктуры образца КМФЦ + 15 мас. % шлака завода «Запорожсталь» не наблюдается такого большого количества частиц MgO, которые не прореагировали, по сравнению с образцом КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината (рис. 6, а, б). Причина в том, что шлак завода «Запорожсталь» содержит

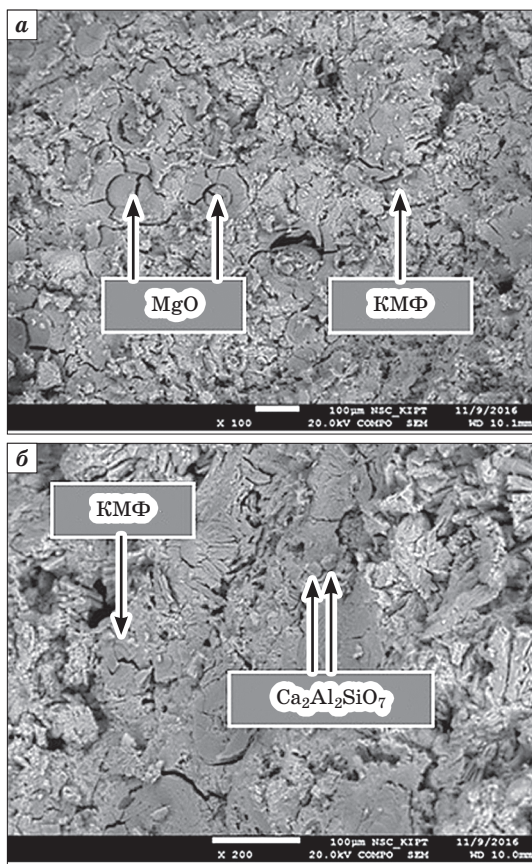


Рис. 6. Микроструктура образца состава КМФЦ+15 мас. % шлака завода «Запорожсталь»

меньше магнийсодержащих фаз. Частицы оксида магния в большинстве случаев также имеют сферическую форму и состоят из центральной части и поверхностной оболочки. С помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что в составе КМФЦ матрицы наблюдается наличие кремния, кальция и алюминия.

В табл. 2 приведены данные кажущейся и пикнометрической плотности, а также предела прочности при сжатии образцов калий-магниевого-фосфатного цемента с добавками 10, 15 и 20 мас. % шлаков металлургических комбинатов. Из сопоставления этих данных видно, что образцы КМФЦ + 20 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината характеризуются максимальным пределом прочности при сжатии по сравнению с образцами других составов. Наличие большого количества магнийсодержащих фаз и стабильных тройных оксидов в составе шлака Мариупольского металлургического комбината, вероятно, приводит к формированию достаточного количества упрочняющих частиц в КМФЦ матрице, что и обеспечивает максимальное значение предела прочности при сжатии.

*Таблица 2*

**Кажущаяся и пикнометрическая плотность, а также предел прочности при сжатии образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % шлаков металлургических комбинатов**

Состав	Добавки, %	$\rho_{\text{каж.}},$ г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{пик.}},$ г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>
КМФЦ + шлак Мариупольского металлургического комбината	10	1,3504	2,0134	19,2
	15	1,3781	2,0149	27,1
	20	1,5447	2,0217	31,6
КМФЦ + шлак завода «Запорожсталь»	10	1,4163	1,9568	18,8
	15	1,4745	1,9928	21,1
	20	1,5214	2,0823	24,2
КМФЦ + шлак Днепропетровского металлургического комбината	10	1,4784	1,9345	10,6
	15	1,6476	1,9851	14,2
	20	1,7734	2,0156	16,4

## Выводы

При введении волластонита в КМФЦ происходит упрочнение материала и наблюдается тенденция к увеличению предела

прочности при сжатии до 23 Н/мм<sup>2</sup> с ростом количества введенного волластонита до 20 мас. %.

Наличие большого количества магнийсодержащих фаз и стабильных тройных оксидов в составе шлака Мариупольского металлургического комбината обеспечивает максимальное значение предела прочности при сжатии образцов с добавками шлака Мариупольского металлургического комбината по сравнению с КМФЦ образцами с добавками шлаков Днепропетровского металлургического комбината и завода «Запорожсталь».

Полученные композиты КМФЦ + волластонит и КМФЦ + + шлаки металлургических заводов имеют более высокие значения предела прочности при сжатии по сравнению с КМФЦ образцами без добавок.

### Библиографический список

1. Characterization of magnesium potassium cement blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag / Gardner L. J., Bernal S. A., Walling S. A., Corkhill C. L., Provis J. L., Hyatt N. C. // *Cem. Concr. Res.* 2015. Vol. 74, no. 8, pp. 78—87.

2. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics, Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*. Second Edition / A. S. Wagh. Elsevier, 2016, 400 p.

3. Durability and shielding performance of borated Ceramicrete coatings in beta and gamma radiation fields / Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Dovbnaya A. N., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Rybka A. V., Zakharchenko A. A. // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 462, no. 7, pp. 165—172.

4. Cesium immobilization in struvite structures / Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Dykiy M. P., Svitlychniy Ye. O., Virych V. D., Ulybkina E. A. // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 302, no. 1, pp. 241—249.

5. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material / Qiao F., Chau C. K., and Li Z. // *Constr. Build. Mater.* 2010. Vol. 24, no. 5, pp. 695—700.

6. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties / Mestres G., Ginebra M.-P. // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7, iss. 4, pp. 1853—1861.

7. High strength phosphate cement using industrial byproducts ashes / Wagh A. S., Jeong S. Y., Singh D. // *Proc. of the 1st Int. Conf. on High Strength Concrete* (July 13—18, 1997, Kona, Hawaii). A. Azizinamini, D. Darwin, and C. French, eds. The American Society of Civil Engineers, 1997. pp. 542—553.

8. Новые неорганические сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов. Разработка технологии синтеза из металлургических отходов / Барышева Н. М., Поляков Е. В., Швейкин Г. П., Михайлов Г. Г., Пашкеев И. Ю. // *Сотрудничество для решения проблемы отходов*: матер. 6-й Междунар. конф., 8—9 апр. 2009, Харьков, Украина. URL: <http://waste.ua/eco/2009/> (дата обращения 04.07.2017).

9. ASTM C 109/C 109M-07. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). *Annual Book of ASTM Standards*, 2008. 9 p.



10. *Краткий курс физической химии* / В. А. Киреев. М. : Химия, 1970. 640 с.

11. Радиационно-химическое обоснование использования твердых промышленных отходов в качестве технических материалов / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, И. В. Грайворонская, Ю. С. Калмыкова. Х. : ХНАДУ, 2012. 260 с.

### References (transliterated)

1. Gardner L. J., Bernal S. A., Walling S. A., Corkhill C. L., Provis J. L., Hyatt N. C. Characterization of magnesium potassium cement blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag. *Cem. Concr. Res.*, 2015, vol. 74, no. 8, pp. 78–87.

2. Wagh A. S. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics, Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*. Second Edition. Elsevier, 2016, 400 p.

3. Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Dovbnya A. N., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Rybka A. V., Zakharchenko A. A. Durability and shielding performance of borated Ceramicrete coatings in beta and gamma radiation fields. *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 462, no. 7, pp. 165–172.

4. Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Dykiy M. P., Svitlychniy Ye. O., Virych V. D., Ulybkina E. A. Cesium immobilization in struvite structures. *J. Hazard. Mater.*, 2016, vol. 302, no. 1, pp. 241–249.

5. Qiao F., Chau C. K., and Li Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material. *Constr. Build. Mater.*, 2010, vol. 24, no. 5, pp. 695–700.

6. Mestres G., Ginebra M.-P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties. *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, iss. 4, pp. 1853–1861.

7. Wagh A. S., Jeong S. Y., Singh D. High strength phosphate cement using industrial byproducts ashes. *Proc. of the 1st Int. Conf. on High Strength Concrete* (July 13–18, 1997, Kona, Hawaii). A. Azizinamini, D. Darwin, and C. French, eds. The American Society of Civil Engineers, 1997, pp. 542–553.

8. Barysheva N. M., Polyakov E. V., Shveikin G. P., Mikhaylov G. G., Pashkeev I. Yu. New Nonorganic Sorbents of Radionuclides and Heavy Metals. Development of Synthesis Technology from Metallurgical Waste. *Cooperation for Waste Issues*. Proc. 6th Int. Conf., 8–9 Apr. 2009, Kharkov, Ukraine. Available at: <http://waste.ua/eco/2009/> (accessed 04.07.2017) (in Russian).

9. ASTM C 109/C 109M-07. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). *Annual Book of ASTM Standards*, 2008. 9 p.

10. Kireyev V. A. *Kratiy kurs fizicheskoy khimii* [A short course of physical chemistry] Moscow: Khimiya Publ., 1970. 640 p. (in Russian).

11. Khabotova E. B., Ukhaneva M. I., Grayvoronskaya I. V., Kalmykova Yu. S. *Radiatsionno-khimicheskoye obosnovaniye ispol'zovaniya tverdykh promyshlennykh otkhodov v kachestve tekhnicheskikh materialov* [Radiation-chemical justification for the use of solid industrial wastes as technical materials]. Kharkov: KHNADU Publ., 2012. 260 p. (in Russian).

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук К. И. Кущенко,  
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль,  
канд. техн. наук Ю. Е. Мишинева, Э. Л. Карякина  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование влияния времени выдержки на реологические свойства глиноземистых шликеров с диспергирующей и упрочняющей добавками и свойства изготовленных из них образцов корундовой керамики**

### **Введение**

Среди методов формования корундовых керамических изделий значительное место занимает шликерное литье в гипсовые формы, достоинством которого является возможность формовать изделия различной конфигурации [1, 2].

В зависимости от толщины стенки и конфигурации изделия применяют два способа шликерного литья: сливной и наливной. Сливным способом отливают полые изделия в виде чехлов, труб, тиглей, изоляторов и т. п. с толщиной стенки 1—3 мм, а наливным способом — изделия сложной конфигурации, стержни, пластины, ступки, пестики, а также изделия с толщиной стенки 4—5 мм и более [3].

Качественное формование керамических изделий шликерным литьем обусловлено реологическими свойствами шликера, регулирование которых может быть осуществлено различными способами: введением различных добавок, способом подготовки сырья и шликера из него, временем выдержки шликера и др. [4].

На основании проведенных в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» исследований [5] разработана технология корундовой керамики с нулевой открытой пористостью методом шликерного литья в гипсовые формы из водных глиноземистых шликеров (без использования каких-либо добавок, регулирующих реологические свойства шликеров) на основе глинозема марки MARTOXID MR70 (компании «MARTINSWERK GmbH»

корпорации «ALBEMARLE», Германия) при температуре обжига изделий 1580 °С.

В работе [5] электронномикроскопическими исследованиями было установлено, что глинозем марки MARTOXID MR70 состоит из частиц  $\sim 0,2$ — $1,5$  мкм и при затворении его водой сразу же образуются рыхлые агрегаты с размерами  $2,5$ — $4,0$  мкм (при этом суспензия имеет повышенную вязкость), которые при выдерживании суспензии (шликера) в течение определенного времени самопроизвольно разрушаются до первоначальных размеров ( $0,2$ — $1,5$  мкм) и вязкость шликера снижается. Поэтому в данной работе было принято (без проведения соответствующих исследований) время выдерживания шликера из этого глинозема в течение 24 ч.

В работе [6] установлена целесообразность использования в шликерах из указанного глинозема диспергирующей и упрочняющей добавок. Диспергирующая добавка улучшает реологические свойства шликеров — динамическая вязкость шликера с плотностью  $2,1$  г/см<sup>3</sup> без указанной добавки через 24 ч после его приготовления составляет  $\sim 80$  МПа·с, а с указанной добавкой  $\sim 18$  МПа. Упрочняющая добавка повышает устойчивость шликеров к оседанию, кажущуюся плотность и прочность сырца, не оказывая влияния на реологические свойства шликеров, скорость набора черепка и массу набора черепка. Для изготовления тонкостенных изделий (сливным способом) рекомендован шликер плотностью  $2,1$  г/см<sup>3</sup> с  $0,3$  % диспергирующей и  $0,2$  % упрочняющей добавками. Для изготовления толстостенных изделий (наливным способом) рекомендован шликер плотностью  $2,5$  г/см<sup>3</sup> с  $0,4$  % диспергирующей добавки. Введение в шликер с плотностью  $2,5$  г/см<sup>3</sup> упрочняющей добавки не является обязательным, так как он, вследствие более высокой плотности, является достаточно устойчивым к оседанию, а прочность сырца из него является достаточной для его транспортировки. Но в случае необходимости возможно введение упрочняющей добавки в шликер с плотностью  $2,5$  г/см<sup>3</sup>.

Однако влияние времени выдержки указанных шликеров на их реологические свойства и свойства изготовленных из них образцов не были изучены.

Таким образом, проведение исследований влияния времени выдержки глиноземистых шликеров с диспергирующей и упрочняющей добавками на их реологические свойства и свойства образцов корундовой керамики, получаемой методом шликерного литья в гипсовые формы, является актуальным.

## Экспериментальная часть

В качестве основного сырьевого компонента для проведения исследований использовали глинозем марки MARTOXID MR70, с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 99,8\%$ , преимущественным размером частиц  $0,2\text{—}1,5$  мкм, удельной поверхностью  $9,1$  м<sup>2</sup>/г, насыпным весом —  $900$  кг/м<sup>3</sup> [7]. В качестве диспергирующей добавки использовали водный раствор аммониевой соли акрилового сополимера, который относится к классу высокоэффективных низковязких диспергирующих агентов для водно-дисперсионных материалов с  $\text{pH}=7,5$ , вязкостью при  $25^\circ\text{C}$  —  $400$  мПа·с и плотностью  $1,23$  г/см<sup>3</sup>. В качестве упрочняющей добавки использовали водный дисперсный полимер с  $\text{pH}=7$ , вязкостью при  $20^\circ\text{C}$  —  $20$  мПа·с и плотностью  $1,07$  г/см<sup>3</sup>.

Для проведения исследований готовили водные глиноземистые шликеры: с  $0,3\%$  диспергирующей и  $0,2\%$  упрочняющей добавками, плотностью  $2,1$  г/см<sup>3</sup> и влажностью  $\sim 30\%$  (для отливки тонкостенных изделий сливным способом) и с  $0,4\%$  диспергирующей добавки, плотностью  $2,5$  г/см<sup>3</sup> и влажностью  $\sim 20\%$  (для отливки толстостенных изделий наливным способом). Влажность шликеров рассчитывали согласно [8] по формуле:

$$W_{\text{шл}} = \frac{\gamma - \rho_{\text{шл}}}{\rho_{\text{шл}}(\gamma - 1)} \cdot 100\%,$$

где  $\gamma$  — истинная плотность минерального вещества, г/см<sup>3</sup> (истинная плотность глинозема марки MARTOXID MR70 составляет  $3,398$  г/см<sup>3</sup>);  $\rho_{\text{шл}}$  — плотность шликера, г/см<sup>3</sup>.

Реологические свойства шликеров оценивали по их динамической вязкости, которую определяли с помощью цифрового вискозиметра Брукфильда LVDV-II+ Pro при скорости вращения шпинделя  $100$  об/мин [9].

Для исследования влияния времени выдержки глиноземистых шликеров с диспергирующей и упрочняющей добавками на их реологические свойства и свойства образцов корундовой керамики изготавливали образцы методом шликерного литья в гипсовые формы в виде цилиндров диаметром и высотой  $36$  мм. Образцы сушили до постоянного веса при температуре  $110^\circ\text{C}$ , затем обжигали в камерной печи периодического действия опытного производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при температуре  $1580^\circ\text{C}$  с выдержкой при конечной температуре  $8$  ч.

Кажущуюся плотность высушенного при  $110^\circ\text{C}$  сырца определяли путем замера и взвешивания образцов. Предел

прочности при сжатии сырца определяли в соответствии с ГОСТ 4071.1—94, кажущуюся плотность, открытую и общую пористость образцов после обжига — в соответствии с ГОСТ 2409—95. Изменение линейных размеров образцов в обжиге определяли как отношение разницы линейных размеров образцов до и после обжига к их линейным размерам до обжига. Предел прочности при изгибе определяли в соответствии с МИ 322-49-2012, сущность которой заключается в том, что испытуемый образец (балочка) помещается в нагружающее устройство для трехточечного изгиба и нагружается при постоянной скорости нагружения до разрушения образца. Определение термической стойкости осуществляли в соответствии с МИ 322-49-2012, сущность которой заключается в том, что образец (балочка) нагревается до температуры, превышающей температуру охлаждающей воды (15—30 °С), затем подвергается термическому удару путем резкого охлаждения в воде, после чего высушивается и подвергается испытанию на прочность при изгибе. Так испытания повторяются на следующих образцах с увеличением температуры нагрева образцов, и определяется критическая разность температур  $\Delta t$  (разность между температурой нагрева образцов и температурой охлаждающей воды), при которой средняя величина предела прочности при изгибе образца снижается не менее чем на 30 % по сравнению с прочностью образцов, не подвергнутых термическому удару.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследования зависимости динамической вязкости глиноземистого шликера плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками и шликера плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с 0,4 % диспергирующей добавки от времени их выдержки приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в течение 8 ч выдержки шликера (в герметично закрытой емкости) динамическая вязкость обоих глиноземистых шликеров независимо от их состава, плотности и влажности начинает уменьшаться практически сразу же после их приготовления и этот процесс продолжается примерно до 24 ч выдержки. С увеличением времени выдержки до 672 ч значения динамической вязкости постепенно возрастают.

Характер кривой на рис. 1 для шликера плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup>, содержащего, кроме диспергирующей добавки, также и упрочняющую добавку, подтверждает полученные в работе [6] резуль-

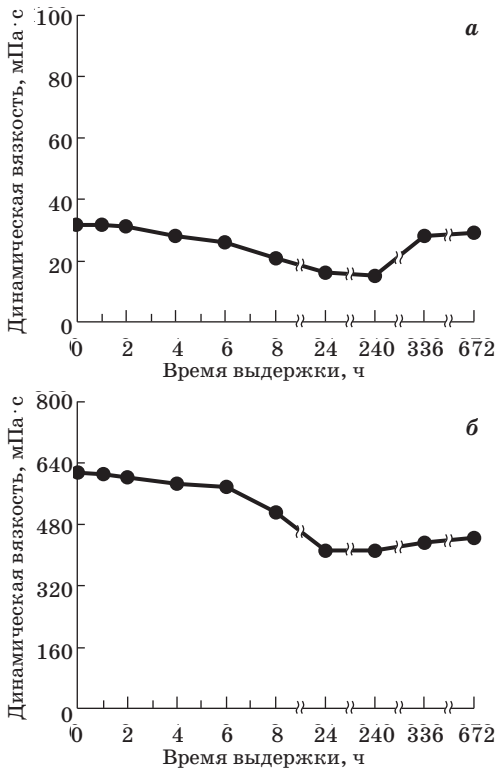


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости глиноземистых шликеров плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками (а) и плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с 0,4 % диспергирующей добавки (б) от времени их выдержки

таты, что упрочняющая добавка не влияет на реологические свойства шликеров.

Характер полученных кривых для обоих шликеров свидетельствует также о том, что даже в свежеприготовленных шликерах имеются агрегаты с непрочной структурой из частиц глинозема и что постепенное уменьшение вязкости шликеров происходит вследствие разрушения (самопроизвольного) агрегатов, так как при этом высвобождается связанная в них вода, но одновременно с этим увеличивается количество ультрадисперсных частиц, не связанных в агрегаты. После выдержки шликеров в течение ~ 24 ч их вязкость становится минимальной, а количество тонкодисперсных частиц,

не связанных в агрегаты, становится максимальным, и это приводит к интенсификации броуновского движения частиц, и они при столкновении снова агрегируются, и вследствие этого увеличивается вязкость шликеров при дальнейшем увеличении времени их выдержки до 672 ч.

Такой характер изменения динамической вязкости шликеров в зависимости от времени их выдержки объясняется результатами электронномикроскопических исследований их структуры после 24 ч выдержки, приведенной на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что глиноземистый шликер плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей до-

бавками (рис. 2, а) после 24 ч выдержки представлен тонкодисперсной массой, преимущественно состоящей из частиц глинозема размером от 0,1 до 0,18 мкм, а также в подчиненном количестве, размером от 0,8 до 1,5 мкм. В этом шликере образуется гелевидное вещество, которое согласно [10] имеет конденсационную структуру. При этом следует отметить, что гелевидное вещество представляет собой не сплошную субстанцию, а располагается в шликере в виде бесструктурных образований, обволакивающих частички глинозема и соединяющих их между собой. Такое строение позволяет гелевидному веществу более равномерно распределиться среди всех частиц глинозема во всем объеме шликера и препятствовать его оседанию, что коррелирует с результатами определения устойчивости шликера в работе [6], где установлено, что устойчивость шликера с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками существенно превышает таковую для шликеров без добавок и с 0,4 % диспергирующей добавки.

Глиноземистый шликер с 0,4 % диспергирующей добавки (рис. 2, б) после 24 ч выдержки состоит из ультрадисперсных

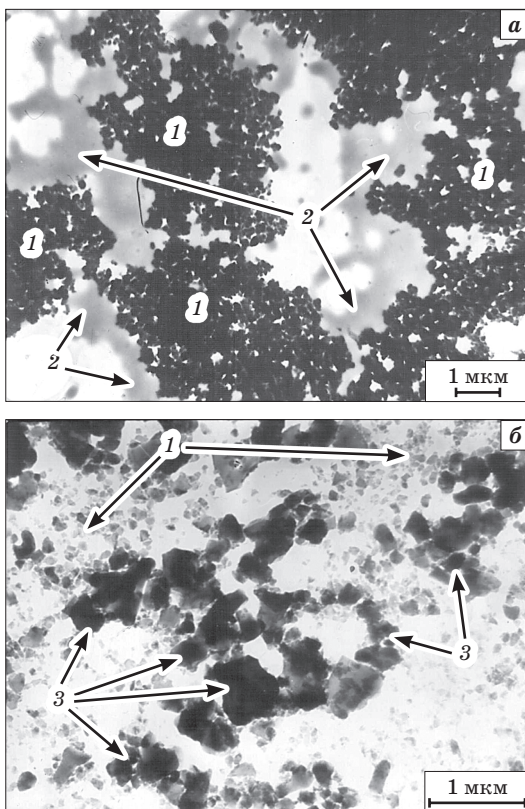


Рис. 2. Микроструктура глиноземистых шликеров плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками (а) и плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с 0,4 % диспергирующей добавки (б) после 24 ч выдержки: 1 — частицы глинозема; 2 — гелевидное вещество; 3 — агрегаты из частиц глинозема

частиц глинозема (размером 0,001—0,09 мкм), не связанных между собой. В нем наблюдается небольшое количество агрегатов различной величины и конфигурации из частиц глинозема, наличие которых способствует образованию центров упрочнения среди дисперсных частиц шликера. Этот факт является положительным при шликерном литье толстостенных изделий из корундовой керамики наливным способом.

Шликер плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками и шликер плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с 0,4 % диспергирующей добавки были подвергнуты незначительному механическому воздействию (перемешивание в течение 1 мин в пропеллерной мешалке) после хранения их в течение 1 месяца в герметичной емкости. Оба шликера показали высокую степень разжижения после перемешивания и были пригодными для формования из них изделий методом шликерного литья. Таковую же высокую степень разжижения после перемешивания показал и специально приготовленный для сопоставления шликер плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> без добавок после хранения в герметичной емкости в течение 1 месяца.

Полученные результаты зависимости динамической вязкости шликеров от времени их выдержки, микроструктуры шликеров после 24 ч их выдержки и результаты вышеописанных экспериментов по механическому воздействию на шликеры после их выдержки в течение 1 месяца свидетельствуют о том, что в шликере плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с диспергирующей и упрочняющей добавками образуется непрочная коагуляционно-конденсационная структура при увеличении времени выдержки более 24 ч, а в шликерах плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с диспергирующей добавкой и плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> без добавок образуется в тех же условиях непрочная коагуляционная структура. Указанные коагуляционно-конденсационная и коагуляционная структуры легко разрушаются даже при незначительном механическом воздействии, и шликеры являются пригодными для изготовления из них качественных изделий. Оптимальным временем выдерживания обоих шликеров является 24 ч. Однако, как показал опыт, свежеприготовленные шликеры также являются пригодными для получения качественной продукции и устанавливать время выдерживания шликеров необходимо с учетом размеров и конфигурации изделий, условий их службы и объемов изготовления. Для примера на рис. 3 приведена непрочная коагуляционная микроструктура шликера плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> без добавок после хранения его в герметичной емкости в течение 1 месяца.



Учитывая тот факт, что для приготовления обоих шликеров использован один и тот же исходный глинозем марки MARTOXID MR70 с размером частиц 0,2—1,5 мкм и что в шликере с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками глинозем представлен преимущественно

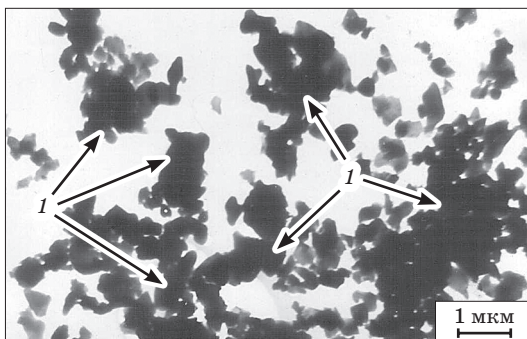


Рис. 3. Микроструктура шликера плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> без добавок после хранения его в герметичной емкости в течение 1 месяца:  
1 – агрегаты из частиц глинозема

но частицами с размерами 0,1—0,18 мкм, а в шликере с 0,4 % диспергирующей добавки глинозем представлен ультрадисперсными частицами (0,001—0,09 мкм), можно сделать вывод, что частицы в исходном глиноземе являются агрегатами, состоящими из частиц менее 0,09 мкм.

Свойства образцов корундовой керамики, полученных из шликеров после их выдержки в течение 1 месяца с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками (плотность шликера 2,1 г/см<sup>3</sup>) и с 0,4 % диспергирующей добавки (плотность шликера 2,5 г/см<sup>3</sup>) до и после обжига при температуре 1580 °С, приведены в таблице.

Таблица

Свойства образцов корундовой керамики, полученных из шликеров после их выдержки в течение 1 месяца с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками и с 0,4 % диспергирующей добавки до и после обжига при температуре 1580 °С

Образцы из шликера с плотностью, г/см <sup>3</sup>	Свойства высушенных образцов		Свойств образцов после обжига при 1580 °С					
	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при сжатии, МПа	пористость, %		кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	изменение линейных размеров, %	предел прочности при изгибе, МПа	термостойкость Δt <sub>кр.</sub> , °С
			открытая, %	общая, %				
2,1	2,36	2,7	0	0,86	3,93	-16,7	340	160
2,5	2,38	2,4	0	0,86	3,93	-16,7	270	160

Из табл. видно, что образцы корундовой керамики на основе глинозема марки MARTOXID MR70 после обжига при темпера-

туре 1580 °С, полученные из шликеров после их выдержки в течение 1 месяца с 0,3 % диспергирующей и 0,2 % упрочняющей добавками и с 0,4 % диспергирующей добавки, по своим основным свойствам являются практически такими же, как и образцы, изготовленные в работах [5] и [6] из шликеров на основе этого же глинозема, выдержанных 24 ч.

## Заключение

Исследовано влияние времени выдержки на реологические свойства шликеров и свойства изготовленных из них образцов корундовой керамики на основе глинозема марки MARTOXID MR70 с диспергирующей и упрочняющей добавками (для изготовления тонкостенных изделий) и только с диспергирующей добавкой (для изготовления толстостенных изделий). Установлено, что время выдержки оказывает существенное влияние на реологические свойства шликеров. Динамическая вязкость шликеров постепенно снижается при увеличении времени выдержки до 24 ч за счет разрушения агрегатов, из которых состоят частицы исходного глинозема, и достигает при этом своего минимального значения. При увеличении времени выдержки шликеров более 24 ч их динамическая вязкость постепенно повышается за счет образования коагуляционно-конденсационной структуры в шликере с комбинированной добавкой (диспергирующей и упрочняющей) и коагуляционной структуры в шликере, содержащем только диспергирующую добавку, и в шликере без добавок, и этот процесс не заканчивается при принятом в наших исследованиях времени выдержки 672 ч. Однако указанные структуры во всех трех шликерах являются непрочными и легко практически полностью разрушаются даже при незначительном механическом воздействии, и такие шликеры являются пригодными для изготовления из них качественных изделий. Образцы, изготовленные из шликеров с выдержкой 24 ч и 720 ч, имеют практически одинаковые свойства, т. е. увеличение времени выдержки более 24 ч не оказывает влияния на свойства образцов. Свежеприготовленные шликеры также являются пригодными для получения качественной продукции, и устанавливать время выдерживания шликеров необходимо с учетом размеров и конфигурации изделий, условий их службы и объемов изготовления.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что повышение устойчивости к оседанию шликера, содержащего упрочняющую добавку, связано с образованием в этом

шликере гелевидного вещества, которое обволакивает частицы глинозема и тем самым препятствует его оседанию.

### Библиографический список

1. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. М. : Metallurgiya, 1977. 240 с.
2. Корундовые огнеупоры и керамика / Криворучко П. П., Пьяных Н. Л., Кабакова И. И., Гирич Н. А., Баранник Ю. П., Рабинков Л. Г., Денисенко Е. А. // *Научные исследования по технологии и службе огнеупоров. К 70-летию Украинского научно-исследовательского института огнеупоров* : сб. науч. тр. X. : Каравелла, 1997. С. 167—185.
3. *Корундовые огнеупоры и керамика* / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. М. : Metallurgiya, 1981. 267 с.
4. Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. М. : Metallurgiya, 1969. 352 с.
5. Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов особоплотной корундовой керамики / Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Криворучко П. П., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Синюкова Е. И., Карякина Э. Л. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 46—55.
6. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Карякина Э. Л. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 98—109.
7. Глинозем марки MARTOXID MR 70: каталог компании «MARTINSWERK GmbH» корпорации «Albemarle» (Германия). URL : [http://www.martinswerk.com/allproducts\\_e.aspx](http://www.martinswerk.com/allproducts_e.aspx) (дата звернення: 23.06.2017).
8. *Технический анализ и контроль производства керамики* / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. М. : Стройиздат, 1986. 272 с.
9. Программируемый вискозиметр Брукфильда DV-II+PRO. Инструкция по эксплуатации. Руководство № M/03-65. URL : <http://www.brookfieldengineering.com> (дата звернення: 18.04.2017).
10. *Курс коллоидной химии* / Ю. Г. Фролов. М. : Химия, 1982. 400 с.

### References (transliterated)

1. Dobvol'skiy A. G. *Shlikernoye lit'ye* [Slip casting]. Moscow: Metallurgiya Publ. [Metallurgy], 1977, 240 p. (in Russian).
2. Krivoruchko P. P., P'yanykh N. L., Kabakova I. I., Girich N. A., Baranik Yu. P., Rabinkov L. G., Denisenko E. A. *Korundovyye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. *Nauchnyye issledovaniya po tekhnologii i sluzhbe ogneuporov. K 70-letiyu Ukrain'skogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ogneuporov. Sb. Nauch. Trudov* [Scientific research on technology and service of refractories. To the 70th anniversary of the Ukrainian Research Institute of Refractories. Coll. Sci. Proc.]. Kharkov: Karavella Publ., 1997, pp. 167—185 (in Russian).
3. Kaynarskiy I. S., Degtyareva E. V., Orlova I. G. *Korundovyye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. Moscow: Metallurgiya Publ. [Metallurgy], 1981, 267 p. (in Russian).

4. Kaynarskiy I. S. *Protsessy tekhnologii ogneporov* [Processes of Refractory Technology]. Moscow: Metallurgiya Publ. [Metallurgy], 1969, 352 p. (in Russian).
5. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Krivoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Sinyukova E. I., Karyakina E. L. Vliyaniye vida glinozema na svoystva shlikerov i obraztsov osoboplotnoy korundovoy keramiki [Influence of alumina kind on properties of slips and high-density corundum ceramic samples]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 46—55 (in Russian).
6. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. Issledovaniye reologicheskikh svoystv glinozemistykh shlikerov, soderzhashchikh novyye dispergiruyushchuyu i uprochnyayushchuyu dobavki [Researche of rheological properties of alumina slips containing the new dispersing and hardening additions]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 98—109 (in Russian).
7. Glinozem marki MARTOXID MR 70. Katalog kompanii "MARTINSWERK GmbH" korporatsii "Albemarle" (Germaniya) [Alumina of the brand MARTOXID MR 70. Catalog of the company "MARTINSWERK GmbH" corporation "Albemarle" (Germany)]. URL: [http://www.martinswerk.com/allproducts\\_e.aspx](http://www.martinswerk.com/allproducts_e.aspx) (accessed 23.06.2017) (in Russian).
8. Lukin E.S., Andrianov N.T. *Tekhnicheskii analiz i kontrol' proizvodstva keramiki* [Technical analysis and control of ceramics production]. Moscow: Stroizdat Publ., 1986, 272 p. (in Russian).
9. Programmiruyemyy viskozimetr Brukfil'da DV-II+PRO. Instruktsiya po ekspluatatsii. Rukovodstvo no. M/03-65 [Programmable viscometer Brookfield DV-II + PRO. User's manual. Manual no. M / 03-65]. URL: <http://www.brookfieldengineering.com> (accessed 18.04.2017).
10. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Moscow: Khimiya Publ. [Chemistry], 1982, 400 p. (in Russian).

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук К. И. Куценко,  
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль,  
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева, Э. Л. Карякина  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование новых видов глиноземов с целью их использования для изготовления высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и внедрена технология высокоогнеупорной корундовой особоплотной керамики, получаемой методом шликерного литья в гипсовые формы, которая предполагает использование в качестве основного сырьевого компонента глинозема марки MARTOXID MR70 компании «MARTINSWERK GmbH» корпорации «ALBEMARLE» (Германия), без применения каких-либо добавок, регулирующих реологические свойства шликеров [1]. Проведенными ранее исследованиями [2, 3] установлена целесообразность использования для отливки тонкостенных изделий (до 1—2 мм) сливным способом шликера с плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с диспергирующей добавкой (водный раствор аммониевой соли акрилового сополимера) в количестве 0,3 % и упрочняющей добавкой (водный дисперсный полимер) в количестве 0,2 %, а для отливки толстостенных изделий (стенка 4—5 мм и более) наливным способом — шликера с плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с указанной диспергирующей добавкой в количестве 0,4 %.

В настоящее время для изготовления высококачественной корундовой керамики производители глиноземсодержащих сырьевых материалов предлагают широкий ассортимент глиноземов. Так, компания «Almatis GmbH» (Германия) [4], производящая различные марки глинозема, рекомендует для изготовления корундовой керамики методом шликерного литья глиноземы марок А 16 SG [5] и А 1000 SG [6] с применением диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты.

Проведение исследований возможности использования в качестве сырьевых материалов новых видов глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG, диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты представляет научный и практический интерес.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве сырьевых материалов использовали новые виды глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с удельной поверхностью 8,9 и 8,2 м<sup>2</sup>/г, насыпным весом — 1190 и 1170 кг/м<sup>3</sup> соответственно. В качестве диспергатора использовали добавку на основе карбоновой кислоты с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup> и рН=7, которую вводили в заданном количестве в интервале от 0,1 до 1,0 %.

Химический состав глиноземов, образцов и изделий определяли спектральным методом по ГОСТ 23201.0—78 — ГОСТ 23201.2—78. Фазовый состав и структуру глиноземов исследовали петрографическим с применением микроскопа МИН-8 и электронномикроскопическим с использованием электронного микроскопа просвечивающего типа ЭМВ-100 А методами анализа.

Для проведения исследований готовили водные шликеры плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> и влажностью 30 % (по аналогии со шликером из глинозема марки MARTOXID MR70) [1, 3].

Время истечения (текучесть) и относительную вязкость шликеров определяли с помощью вискозиметра Энглера [7, 8]. Относительную вязкость шликеров, выраженную в градусах Энглера (°Е), определяли как отношение времени истечения шликера ко времени истечения такого же объема воды при одинаковых условиях, при этом время истечения воды составляло 3,5 с. Динамическую вязкость шликера определяли с помощью цифрового вискозиметра Брукфильда LVDV-II+ Pro при скорости вращения шпинделя 100 об/мин [9].

Скорость набора черепка и его массу определяли методом тигельков [8], для которого использовали гипсовые формы в виде усеченного конуса (форма тигля). В высушенную форму доверху наливали шликер и оставляли спокойно стоять. Продолжительность набора черепка составляла 3, 5, 7 и 10 мин. По прошествии указанного времени излишек шликера выливали, а тигельки на 2—3 мин оставляли опрокинутыми для окончательного стекания шликера. После этого тигельки взвешивали и рассчитывали скорость набора. Массу набранного на стенки гипсового тигля черепка  $g$  (г) определяли по формуле:

$$g = \frac{(P - P_0)(100 - W_{\text{шл}})}{100},$$

где  $P$  — масса формы с набранным черепком, г;  $P_0$  — масса высушенной формы, г;  $W_{\text{шл}}$  — относительная влажность шликера, %.

Набор черепка на стенки гипсовой формы (г/см<sup>2</sup>) определяли как отношение

$$\frac{g}{F},$$

где  $F$  — площадь поверхности гипса, соприкасающегося со шликером, см<sup>2</sup>.

Скорость набора черепка  $C_n$  (г/(см<sup>2</sup>·мин)) рассчитывали по формуле:

$$C_n = \frac{g}{F\tau},$$

где  $\tau$  — время набора черепка, мин.

Для гипсовой формы тигля поверхность соприкосновения со шликером  $F$  (см<sup>2</sup>), определяли по формуле:

$$F = \frac{\pi(d + d_1)L}{2} + \frac{\pi d_1^2}{4},$$

где  $d$  — внутренний диаметр дна формы тигля, см;  $d_1$  — внутренний диаметр верхнего основания, см;  $L$  — длина образующей внутренней части формы тигля, см.

Для определения устойчивости (стабильности) шликера [8] в стеклянный мерный цилиндр объемом 250 мл заливали исследуемый шликер и выдерживали 24 ч. По окончании хранения отмечали визуально объем отделившейся жидкой фазы суспензии. В работе [8] показатель устойчивости шликеров рекомендуются определять по формуле:

$$U = \frac{V_{\text{шл}}}{V_c},$$

где  $V_{\text{шл}}$  — объем исследуемого шликера, см<sup>3</sup>;  $V_c$  — объем отделившейся жидкой фазы, см<sup>3</sup>.

Нами же в данной работе показатель (коэффициент) устойчивости шликеров определялся по формуле:

$$U = \frac{V_{\text{шл}} - V_c}{V_{\text{шл}}}.$$

Образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 36 мм изготавливали методом шликерного литья в гипсовые формы, затем

сушили до постоянного веса при температуре 110 °С и обжигали в камерной печи периодического действия опытного производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при температуре 1580 °С с выдержкой при конечной температуре 8 ч.

Кажущуюся плотность высушенного при 110 °С сырца определяли как отношение массы образцов к их объему, предел прочности при сжатии сырца — в соответствии с ГОСТ 4071.1—94. Открытую пористость, кажущуюся плотность образцов после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 2409—95; изменение линейных размеров образцов в обжиге определяли как отношение разницы линейных размеров образцов до и после обжига к их линейным размерам до обжига.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследования химического состава глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав глиноземов

Марка глинозема	Массовая доля, %						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк</sub>
А 16 SG	99,55	0,04	0,03	0,02	0,05	0,08	0,23
А 1000 SG	99,66	0,03	0,02	0,02	0,04	0,07	0,16

Из табл. 1 следует, что исследуемые глиноземы марок А 16 SG и А 1000 SG характеризуются высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и низким содержанием примесных оксидов.

По данным петрографического анализа<sup>1</sup> глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG пробы этих материалов представлены мелкодисперсными частицами с показателем преломления, характерным для α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Электронномикроскопические исследования глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG показали, что они подобны и представлены мелкими частицами α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с преобладающим размером 0,2—0,6 мкм, минимальным — 0,04—0,08 мкм (рис. 1, а и б). Для глинозема марки А 16 SG характерна бóльшая агрегация частиц с образованием рыхлообразных агрегатов. Изредка встречаются более плотные агрегаты размером 3—7 мкм. В глиноземе марки А 1000 SG агрегация частиц менее выражена, а также наблюдается присутствие значительного количества пластинчатых частиц.

<sup>1</sup> Выполнен ведущим инженером Т. Г. Тишиной.



Таким образом, на основании спектрально-петрографического и электронномикроскопического исследований можно сделать вывод о том, что исследованные глиноземы марок А 16 SG и А 1000 SG представляют собой мелкодисперсные с развитой поверхностью материалы с высоким содержанием  $Al_2O_3$  и низким содержанием примесных оксидов.

Результаты определения времени истечения и относительной вязкости свежеприготовленных шликеров из глиноземов марок А 1000 SG и А 16 SG в зависимости от массовой доли диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что шликеры из глиноземов марки А 16 SG и А 1000 SG без диспергирующей добавки характеризуются длительным временем истечения — 12 и 17,2 с соответственно, а следовательно, высокой относительной вязкостью — 3,43 и 4,91<sup>°Е</sup> соответственно. Поэтому без введения диспергатора, снижающего вязкость системы, шликеры с влажностью 30% из глиноземов марки А 16 SG и А 1000 SG использоваться не могут. Введение в указанные шликеры 0,1 и 0,2% диспергирующей добавки приводит к значительному снижению времени истечения: в ~2,3 раза для шликера из глинозема марки А 16 SG и в ~2,9 раза для шликера

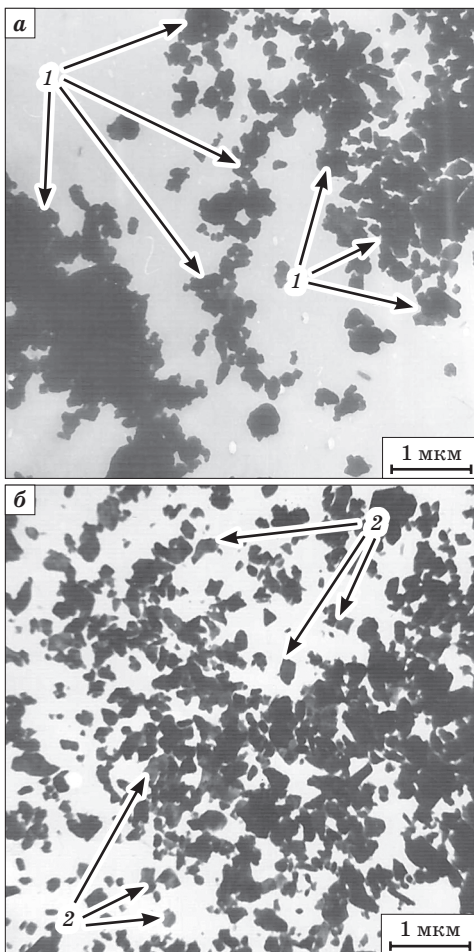


Рис. 1. Микроструктура глиноземов марки А 16 SG (а) и А 1000 SG (б):

1 — агрегаты; 2 — пластинчатые частицы

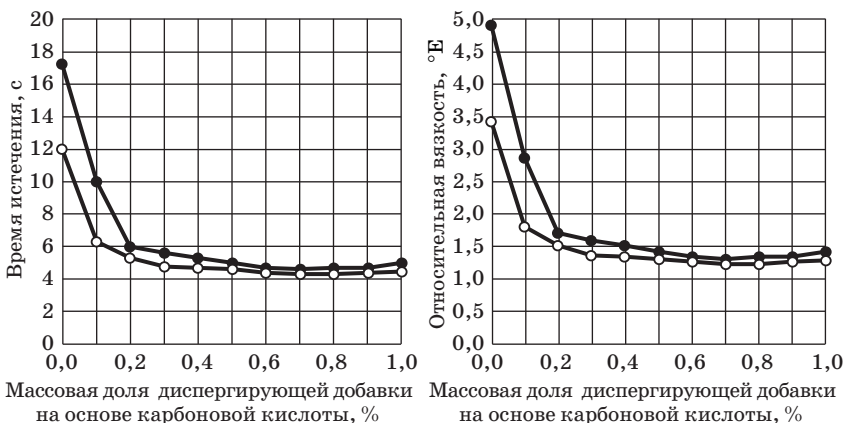


Рис. 2. Зависимость времени истечения и относительной вязкости свежеприготовленных шликеров от массовой доли диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты:

○ — шликер из глинозема марки А 16 SG; ● — шликер из глинозема марки А 1000 SG

из глинозема марки А 1000 SG, а следовательно, и относительной вязкости. При увеличении массовой доли диспергирующей

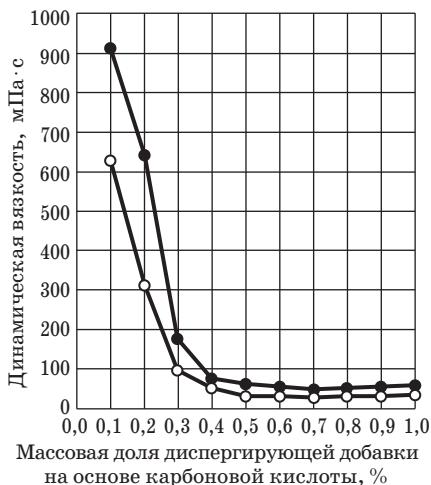


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости шликеров от массовой доли диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты:

● — шликер из глинозема марки А 1000 SG; ○ — шликер из глинозема марки А 16 SG

добавки в обоих шликерах до 0,7 % отмечаются наименьшие значения времени истечения: 4,3 и 4,6 с соответственно, а следовательно, и относительной вязкости: 1,23 и 1,31 °E соответственно. При дальнейшем увеличении массовой доли диспергирующей добавки в шликерах из обоих глиноземов до 1,0 % отмечается тенденция к совсем незначительному увеличению значений времени истечения и относительной вязкости.

Результаты определения динамической вязкости свежеприготовленных шликеров из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG в зависимости от массовой доли

диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты представлены на рис. 3. Следует отметить, что динамическую вязкость обоих шликеров без введения диспергирующей добавки определить не представляется возможным из-за их высокой вязкости.

Из рис. 3 видно, что значительное снижение динамической вязкости обоих шликеров отмечается при введении диспергирующей добавки в количестве 0,3 %: для шликера из глинозема марки А 16 SG — в ~ 6,3 раза; для шликера из глинозема марки А 1000 SG — в ~ 5,1 раза. Минимальное значение динамической вязкости шликеров отмечается при введении 0,7 % диспергирующей добавки — 30 мПа·с для шликера из глинозема марки А 16 SG и 51 мПа·с для шликера из глинозема марки А 1000 SG.

Результаты исследований скорости набора черепка и набор черепка из шликеров А 16 SG и А 1000 SG в зависимости от массовой доли диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты представлены на рис. 4.

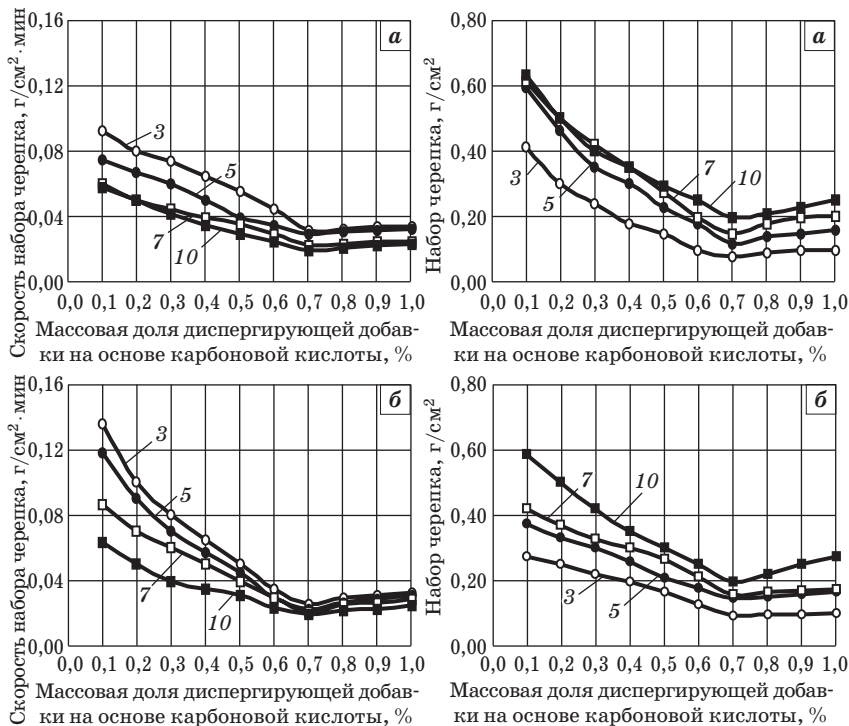


Рис. 4. Зависимость скорости набора и набора черепка шликеров из глиноземов марок А 16 SG (а) и А 1000 SG (б) в зависимости от массовой доли диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты: цифры на кривых — время набора черепка, мин

На рис. 4 показано, что введение диспергирующей добавки приводит к снижению как скорости набора черепка, так и набора черепка из обоих шликеров. Минимальные значения скорости набора черепка и набор черепка отмечаются при введении в шликеры 0,7 % диспергирующей добавки. Дальнейшее увеличение массовой доли диспергирующей добавки (до 1,0 %) приводит к незначительному увеличению скорости набора черепка и набору черепка.

Таким образом, в результате проведенных исследований влияния диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты на реологические свойства шликеров из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG установлено, что минимальные значения времени истечения, относительной и динамической вязкостей, скорости набора и набора черепка достигаются при введении 0,7 % диспергирующей добавки в шликеры из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG, поэтому указанные количества были приняты как оптимальные в дальнейших исследованиях.

Помимо основных реологических свойств, а именно хорошей текучести и невысокой вязкости, литейный шликер должен сохранять седиментационную устойчивость. В связи с тем, что метод шликерного литья изделий из корундовой керамики сливным способом предполагает после набора необходимой толщины стенки изделия на поверхность гипсовой формы сливание остатка шликера и хранение его в герметичной емкости до следующей заливки изделий, проведение исследований по определению коэффициента устойчивости шликеров из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с оптимальным количеством диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты является целесообразным.

Результаты определения коэффициента устойчивости шликеров из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с оптимальным количеством диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Результаты определения устойчивости шликеров из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG**

Шликер из глинозема марки	Объем отделившейся жидкой фазы ( $V_c$ ) и значение коэффициента устойчивости ( $U$ ) по истечению времени хранения в течение					
	1 суток		5 суток		10 суток	
	$V_c, \text{см}^3$	$U, \%$	$V_c, \text{см}^3$	$U, \%$	$V_c, \text{см}^3$	$U, \%$
А 16 SG	10	0,960	32	0,872	32	0,872
А 1000 SG	12	0,952	36	0,856	36	0,856

Из табл. 2 следует, что после одних суток хранения шликеры из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с 0,7 % диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты характеризуются невысоким коэффициентом устойчивости (0,960 и 0,952 соответственно), а с увеличением времени хранения (до 5 и 10 суток) этот показатель снижается еще в ~ 1,1 раза.

Результаты определения свойств образцов до и после обжига при температуре 1580 °С, полученных методом шликерного литья в гипсовые формы из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с оптимальным количеством диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства образцов корундовой керамики до и после обжига при температуре 1580 °С

Глинозем марки	Средние значения показателей свойств образцов				Изменение линейных размеров образцов после обжига при 1580 °С, %	Химический состав образцов корундовой керамики, массовая доля, %				
	высушенных при 110 °С		после обжига при 1580 °С			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при сжатии, МПа	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	открытая пористость, %						
А 16 SG	1,92	1,6	3,92	0,2	22,1	99,84	0,05	0,06	0,03	0,02
А 1000 SG	1,94	2,1	3,91	0,4	21,5	99,88	0,04	0,05	0,01	0,02

Из табл. 3 следует, что по показателям свойств образцы корундовой керамики из глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG с оптимальным количеством диспергирующей добавки на основе карбоновой кислоты после обжига при 1580 °С соответствуют требованиям ТУ У 23.2-00190503-347:2012 с изм. № 1 для изделий марки КОПМ, а именно: массовая доля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 99,5 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0,05 %, MgO не более 0,25 % и открытая пористость — не более 0,8 %.

Поэтому глиноземы марок А 16 SG и А 1000 SG могут быть использованы в качестве сырьевых материалов в технологии высокоогнеупорных корундовых особоплотных изделий при изготовлении их методом шликерного литья наряду с глиноземом марки MARTOXID MR70.

## Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что использование глиноземов марок А 16 SG и А 1000 SG в сочетании с диспергирующими добавками, в частности с добавкой на основе карбоновой кислоты, обеспечивает получение методом шликерного литья в гипсовые формы качественной высокоогнеупорной корундовой особоплотной керамики после обжига при 1580 °С с содержанием  $Al_2O_3$  — не менее 99,5 %,  $Fe_2O_3$  — не более 0,05 %,  $MgO$  — не более 0,25 % и открытой пористостью не более 0,8 %.

### Библиографический список

1. Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов особоплотной корундовой керамики / Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Криворучко П. П., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Синюкова Е. И., Карякина Э. Л. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 46—55.

2. Влияние количества диспергирующей и упрочняющей добавок на реологические свойства глиноземистых шликеров и образцов корундовой керамики / В. В. Мартыненко, Ю. Е. Мишнева, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль, Э. Л. Карякина // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 11—12 мая 2016 г. : тез. докл. — Х. : Оригинал, 2016. С. 30—32.

3. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Карякина Э. Л. // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 98—109.

4. Каталог компании «Almatis GmbH» (Германия). URL : <http://www.almatis.com/> (дата звернення: 23.06.2017).

5. Глинозем марки А 16 SG. Каталог компании «Almatis GmbH» (Германия). URL : [http://www.almatis.com/media/4015/rp-am\\_001\\_reactives\\_4\\_ceramics\\_0608.pdf](http://www.almatis.com/media/4015/rp-am_001_reactives_4_ceramics_0608.pdf) (дата звернення: 23.06.2017).

6. Глинозем марки А 1000 SG. Каталог компании «Almatis GmbH» (Германия). URL : [http://www.almatis.com/media/4015/rp-am\\_001\\_reactives\\_4\\_ceramics\\_0608.pdf](http://www.almatis.com/media/4015/rp-am_001_reactives_4_ceramics_0608.pdf) (дата звернення: 23.06.2017).

7. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман и др. М. : Стройиздат, 1972. 352 с.

8. *Технический анализ и контроль производства керамики* / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. М. : Стройиздат, 1986. 272 с.

9. Программируемый вискозиметр Брукфильда DV-II+PRO. Инструкция по эксплуатации. Руководство № М/03-65. URL : <http://www.brookfieldengineering.com> (дата звернення: 18.04.2017).

## References (transliterated)

1. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Krivoruchko P. P., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Sinyukova E. I., Karyakina E. L. Vliyaniye vida glinozema na svoystva shlikerov i obratstov osoboplotnoy korundovoy keramiki [Influence of alumina kind on properties of slips and high-density corundum ceramic samples]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 46—55 (in Russian).
2. Martynenko V. V., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. Vliyaniye kolichestva dispergiruyushchey i uprochnyayushchey dobavok na reologicheskiye svoystva glinozemistykh shlikerov i obratstov korundovoy keramiki [Influence of the amount of dispersing and strengthening additives on the rheological properties of alumina slurries and samples of corundum ceramics]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*, Kharkov, 11—12 maya 2016 [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Tech. Conf., Kharkov, 11—12 May 2016]. Kharkov: Original Publ., 2016, pp. 30—32 (in Russian).
3. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Mishnyova Yu. E., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A., Karyakina E. L. Issledovaniye reologicheskikh svoystv glinozemistykh shlikerov, soderzhashchikh novyye dispergiruyushchuyu i uprochnyayushchuyu dobavki [Researche of rheological properties of alumina slips containing the new dispersing and hardening additions]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 98—109 (in Russian).
4. Katalog kompanii "Almatis GmbH" (Germaniya) [Catalog of the company "Almatis GmbH" (Germany)]. URL: <http://www.almatis.com/> (accessed 23.06.2017) (in Russian).
5. Glinozem marki A 16 SG. Katalog kompanii "Almatis GmbH" (Germaniya) [Alumina of the brand A 16 SG. Catalog of the company "Almatis GmbH" (Germany)]. URL: [http://www.almatis.com/media/4015/rp-am\\_001\\_reactives\\_4\\_ceramics\\_0608.pdf](http://www.almatis.com/media/4015/rp-am_001_reactives_4_ceramics_0608.pdf) (accessed 23.06.2017) (in Russian).
6. Glinozem marki A 1000 SG. Katalog kompanii "Almatis GmbH" (Germaniya) [Alumina of the brand A 16 SG. Catalog of the company "Almatis GmbH" (Germany)]. URL: [http://www.almatis.com/media/4015/rp-am\\_001\\_reactives\\_4\\_ceramics\\_0608.pdf](http://www.almatis.com/media/4015/rp-am_001_reactives_4_ceramics_0608.pdf) (accessed 23.06.2017) (in Russian).
7. Bakunov V. S., Balkevich V. L., Guzman I. Ya. et al. *Praktikum po tekhnologii keramiki i ogneuporov* [Practical work on ceramics and refractories technology]. Moscow: Stroizdat Publ., 1972, 352 p. (in Russian).
8. Lukin E. S., Andrianov N. T. *Tekhnicheskiiy analiz i kontrol' proizvodstva keramiki* [Technical analysis and control of ceramics production]. Moscow: Stroizdat Publ., 1986, 272 p. (in Russian).
9. Programmiruyemyy viskozimetr Brukfil'da DV-II+PRO. Instruktsiya po ekspluatatsii. Rukovodstvo no. M/03-65 [Programmable viscometer Brookfield DV-II+PRO. User's manual. Manual no. M / 03-65]. URL: <http://www.brookfieldengineering.com> (accessed 18.04.2017).

*Д-р техн. наук Я. М. Пітак<sup>1</sup>, д-р техн. наук Г. В. Лісачук<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук Р. В. Кривобок<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук О. Я. Пітак<sup>1</sup>, канд. техн. наук М. А. Чиркіна<sup>2</sup>,  
А. П. Гребенюк<sup>1</sup>, Б. О. Карпунін<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна;  
<sup>2</sup>Національний університет цивільного захисту України,  
м. Харків, Україна)*

## **Будова системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> і значення її в технології технічної кераміки**

### **Вступ**

Характерною особливістю розвитку авіаційної та ракетної техніки є постійне збільшення швидкостей польоту і маневрності літальних апаратів (ЛА). Це призводить до зростання аеродинамічних навантажень тиску на агрегати ЛА та збільшення температур на їх поверхні, що висуває низку специфічних вимог до матеріалів, з яких виготовляються радіопрозорі та радіопоглинаючі матеріали. Тому із розвитком авіації та авіабудування виникає необхідність у синтезі нових матеріалів та їх розробці під задані умови експлуатації.

Існуючі сьогодні радіопрозорі та радіопоглинаючі матеріали відповідають вимогам до спеціальних матеріалів за електрофізичними характеристиками, але за комплексом експлуатаційних властивостей, які мають забезпечити тривалу ефективну експлуатацію виробів за підвищених температур, не задовольняють виробників аерокосмічної техніки. Вищевикладене свідчить про те, що створення нових керамічних матеріалів із заданим рівнем електрофізичних характеристик, стабільних у широкому діапазоні робочих температур радіочастот, та з комплексом високих експлуатаційних властивостей, що забезпечують тривалий термін ефективної експлуатації, є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства [1—6].

Перспективними матеріалами для створення таких виробів є композиції на основі систем, що включають оксиди титану, стронцію і кремнію [7]. Даних по будові системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> нами в літературі не виявлено. Тому в роботі поставлено мету дослідити будову системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> і надати характеристику сполук системи і окремих областей.



## Розрахункова частина

Для розрахунку вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  застосовано наступні рівняння:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \\ \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2},\end{aligned}$$

де  $\Delta H_{298p}^0$  — ентальпії отримання з елементів вихідних речовин і продуктів реакції в стандартних умовах,  $\Delta S_{298}^0$  — ентропії вихідних речовин і продуктів реакції в стандартних умовах,  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}$  — рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p = f(T)$  вихідних речовин і продуктів реакції [8].

Розрахунки температури і складу евтектики у простих бінарних системах проводять за рівнянням Епштейна—Хауленда:

$$T = \frac{T_i}{1 - \frac{\ln X_i}{N_i}},$$

де  $T$  — температура ліквідусу суміші двох компонентів, К;  $T_i$  — температура плавлення  $i$ -го компонента, К;  $X_i$  — мольна доля компонента в суміші;  $N_i$  — число атомів у формулі компонента [8].

Тому для оцінки температури евтектики та її складу в трикомпонентних системах нами запропоновано використовувати таку систему рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{T_{\text{пл.1}}}{1 - \frac{\ln X_1}{N_1}} &= \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}}; \\ \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}} &= \frac{T_{\text{пл.3}}}{1 - \frac{\ln X_3}{N_3}}; \\ X_1 + X_2 + X_3 &= 1, \end{aligned} \right.$$

де  $T_{\text{пл.1}}$ ,  $T_{\text{пл.2}}$ ,  $T_{\text{пл.3}}$  — температури плавлення першого, другого та третього компонентів системи, К;  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  — кількість

атомів у формулі компонента (сполуки);  $X_1, X_2, X_3$  — мольна доля компонента (сполуки).

Ступінь асиметрії ( $K$ ) елементарних трикутників (тетраєдрів) оцінюється як відношення максимальної довжини ребра елементарного політопа ( $L_{\max}$ ) до мінімальної ( $L_{\min}$ ) [8]:

$$K = \frac{L_{\max}}{L_{\min}}.$$

## Результати та їх обговорення

Для визначення співіснування фаз системи нами проведений термодинамічний аналіз реакцій у системі  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ .

Таблиця 1

Зміна вільної енергії Гібса для реакцій у системі  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$

№	Реакції	$\Delta G_f$ , кДж/моль		
		300 К	1000 К	1500 К
1	$\text{SrSiO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{SiO}_2$	-11563	-17351	-27718
2	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrSiO}_3$	64931	19230	-130592
3	$\text{Sr}_3\text{TiO}_5 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Sr}_3\text{SiO}_5 + \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	-97439	-316370	-608692
4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrTiO}_3$	-253352	-337228	-412400
5	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{SiO}_5 \rightarrow 2\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	-117848	-385036	-679743
6	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SrTiO}_3 + \text{SrSiO}_3$	-303575	-385240	-458564

Термодинамічний аналіз реакцій показав, що співіснують наступні пари фаз:  $\text{SrTiO}_3 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5 + \text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3 + \text{SrSiO}_3$ . Аналіз реакції 2 показав, що в системі  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$  має місце перебудова конод. За даними термодинамічного аналізу реакції 2 за температури нижче  $\sim 1000$  К співіснують  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3$ , а за температури вище  $\sim 1000$  К співіснують  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrSiO}_3$ . Отримані дані дозволяють провести тріангуляцію системи  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$  в області вище  $\sim 1000$  К та визначити області, найбільш перспективні для виробництва кераміки спеціального призначення. Встановлено, що дана система розбивається на 10 елементарних трикутників, наведених у табл. 2 з їх площами ( $S_\Delta$ ) та ступенем асиметрії ( $K$ ).

Як можна побачити з наведених даних (табл. 2), найбільшу площу мають трикутники  $\text{SrTiO}_3\text{—TiO}_2\text{—SrTiSiO}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{—SrTiSiO}_5\text{—SiO}_2$  та  $\text{SrSiO}_3\text{—SrTiSiO}_5\text{—SiO}_2$ : 139 ‰, 426 ‰ та 208 ‰ відповідно.

Елементарні трикутники системи SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> та їх відносні площі

№	Трикутник	S <sub>Δ</sub> , ‰	K
1	SrO—Sr <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub> —Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	33	1,26
2	Sr <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub> —Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> —Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	12	3,41
3	Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> —Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> —Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	18	4,06
4	Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> —Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> —SrSiO <sub>3</sub>	39	2,34
5	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> —SrSiO <sub>3</sub> —Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	22	5,53
6	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> —SrSiO <sub>3</sub> —SrTiO <sub>3</sub>	35	4,23
7	SrTiO <sub>3</sub> —SrSiO <sub>3</sub> —SrTiSiO <sub>5</sub>	68	1,9
8	SrTiO <sub>3</sub> —TiO <sub>2</sub> —SrTiSiO <sub>5</sub>	139	2,75
9	TiO <sub>2</sub> —SrTiSiO <sub>5</sub> —SiO <sub>2</sub>	426	1,70
10	SrSiO <sub>3</sub> —SrTiSiO <sub>5</sub> —SiO <sub>2</sub>	208	2,28

Положення елементарних трикутників у системі SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> та їх взаємозв'язок наведено на рис. 1.

Характеристика топологічного графу взаємозв'язку елементарних трикутників системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>: вершин ступеня 1 — одна (висяча точка — SrO—Sr<sub>3</sub>T—Sr<sub>3</sub>S), вершин ступеня 2 — вісім, вершин ступеня 3 — одна (вставний трикутник SrT—SrS—SrTS).

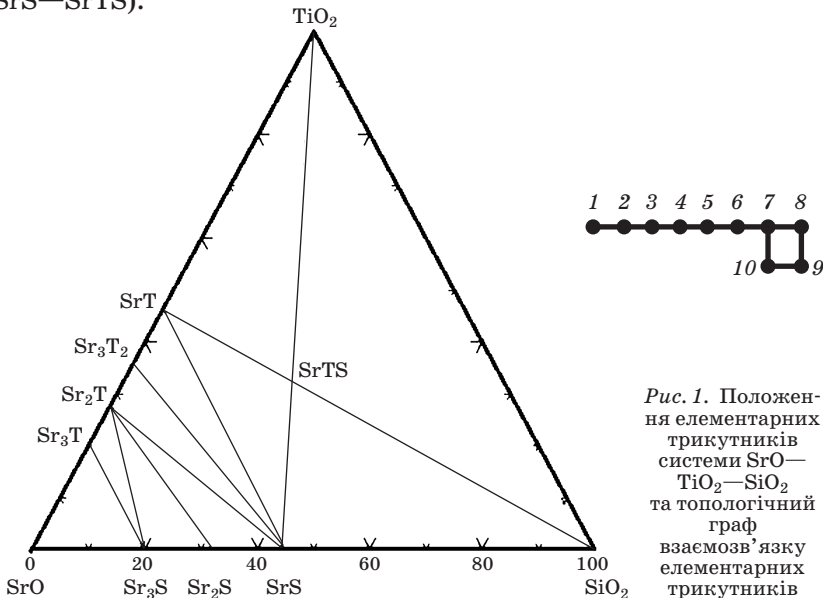


Рис. 1. Положення елементарних трикутників системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> та топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників

Геометро-топологічна характеристика фаз системи, зокрема дані щодо кількості співіснуючих фаз, кількості елементарних трикутників, в яких вони присутні, сумарні площі цих елементарних трикутників ( $S_i$ ) та імовірності існування ( $\omega_i$ ) в них фаз розраховувалися за методикою [8] та наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Геометро-топологічна характеристика фаз, що належать системі SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>

Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість трикутників, у яких присутня фаза	Площа існування $S_i$ , %	Імовірність існування, $\omega_i$
SrO	2	1	33	0,011
TiO <sub>2</sub>	3	2	565	0,188
SiO <sub>2</sub>	3	2	634	0,211
SrT	4	3	242	0,081
Sr <sub>2</sub> T	5	4	91	0,031
Sr <sub>3</sub> T	3	2	45	0,015
Sr <sub>3</sub> T <sub>2</sub>	3	2	57	0,019
SrS	6	5	372	0,124
Sr <sub>2</sub> S	3	2	57	0,019
Sr <sub>3</sub> S	4	3	63	0,021
SrTS	4	4	841	0,280
$\Sigma$			3000	1

За даними табл. 3 система SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> містить фази з високою імовірністю існування, зокрема TiO<sub>2</sub> (0,188), SiO<sub>2</sub> (0,211), SrS (0,124), SrTS (0,280) та SrT(0,081), що належать до трикутників, сумарна площа існування яких є максимальною.

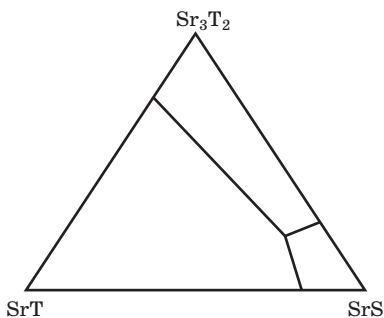


Рис. 2. Діаграма плавлення елементарного трикутника SrTiO<sub>3</sub>—Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—SrSiO<sub>3</sub>

Однією з основних фаз при виробництві радіопрозорої кераміки є титанат стронцію, тому для оцінки мінімальної температури появи розплаву нами вибрані наступні перерізи: SrTiO<sub>3</sub>—SrSiO<sub>3</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—SrSiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>—Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—SrSiO<sub>3</sub>. Склади та температури евтектик у перерізах наведено в табл. 4, а діаграму плавлення перерізу SrTiO<sub>3</sub>—Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—SrSiO<sub>3</sub> — на рис. 2. Композиції в цих системах можуть бути основою

при виробництві радіопрозорої кераміки з температурами експлуатації до 1600 К.

Таблиця 4

Склади та температури евтектик у перерізах системи SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>

Перерізи	Температура евтектики $T_{\text{евт}}$ , К	Склад евтектики, мол. %
SrTiO <sub>3</sub> —SrSiO <sub>3</sub>	1775	X(SrT) — 19,7; X(SrS) — 80,3
Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> —SrSiO <sub>3</sub>	1734	X(Sr <sub>3</sub> T <sub>2</sub> ) — 29,0; X(SrS) — 71,0
Δ SrTiO <sub>3</sub> —Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> —SrSiO <sub>3</sub>	1699	X(SrT) — 14,5; X(Sr <sub>3</sub> T <sub>2</sub> ) — 22,0; X(SrS) — 63,5

## Висновки

Визначено співіснуючі фази в системі SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>. Встановлено, що за температури вище ~1000 К система розбивається на 10 елементарних трикутників. Надано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників. Дана геометро-топологічна характеристика фаз системи. Визначено, що для технології технічної кераміки перспективним є переріз SrTiO<sub>3</sub>—Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—SrSiO<sub>3</sub>.

Система SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> є складовою для подальшого дослідження систем, що включають титанат стронцію, зокрема SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Бібліографічний список

1. Радиопоглощающие материалы / Петров В. М., Гагулин В. В. // *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37, № 2. С. 135—141.
2. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания : учеб. пособие / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов, М. Ю. Русин. Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2003. 239 с.
3. Перспективы создания керамических радиопрозрачных материалов / Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Федоренко Е. Ю. // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 29—30 апр. 2014 : тез. докл. Х. : Оригинал, 2014. С. 50—52.
4. Разработка композиционных покрытий по керамике, экранирующих электромагнитные излучения / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, Е. Ю. Федоренко [и др.] // *Вестник науки и техники*. Х. : ООО «ХДНТ», 2005. № 4 (23). С. 55—60.
5. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. К. : Наук. думка, 1970. 544 с.
6. Тетраэдрация системы MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> в интервале температур от 1263 до 1659 К и ее значение для производства огнеупоров и функциональной керамики / М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 37—45.

7. Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31. 1 електрон. опт. диск (CD-ROM): колор.; 12 см. (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v.3.1.0, 2006). Систем. Вимоги: 128 Mb; 200 Mb available HDD; CD-ROM Windows 98/Me/2000/NT/XP. Назва с титул. екрану. ISBN 0-916094-04-9.

8. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. : у 2 ч. / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко та ін. Ч. 2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ. Х. : Підручник НТУ «ХПІ», 2013. 326 с.

## References (transliterated)

1. Petrov V. M., Gagulin V. V. Radiopogloshchayushchiye materialy [Radio-absorbing materials]. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2001, vol. 37, no. 2, pp. 135—141 (in Russian).

2. Romashin A. G., Gaydachuk V. Ye., Karpov Ya. S., Rusin M. Yu. *Radio-prozrachnyye obtekateli letatel'nykh apparatov. Proyektirovaniye, konstruktivnyye materialy, tekhnologiya proizvodstva, ispytaniya : ucheb. Posobiye* [Radio-transparent coatings of flying machines. Design, construction materials, production technology, testing: a manual]. Kharkov: National Aerospace University “Kharkov Aviation Institute”, 2003, 239 p. (in Russian).

3. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu. Perspektivy sozdaniya keramicheskikh radioprozrachnykh materialov [Prospects for creating ceramic radio-transparent materials]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*, Kharkov, 29—30 apr. 2014 [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., Kharkov, 29—30 Apr. 2014]. Kharkov: Original Publ., 2014, pp. 50—52 (in Russian).

4. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Fedorenko E. Yu. et al. Razrabotka kompozitsionnykh pokrytiy po keramike, ekraniruyushchikh elektromagnitnyye izlucheniya [Development of composite coatings for ceramics shielding electromagnetic radiation]. *Vestnik nauki i tekhniki* [Bulletin of Science and Technology]. Kharkov: OOO “KhDNT” Publ., 2005, no. 4 (23), pp. 55—60 (in Russian).

5. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent systems of oxides]. Kiev: Naukova Dumka, 1970. 544 p. (in Russian).

6. The structure of the system  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  in the temperature range from 1263 to 1659 K and its importance for the production of functional refractories and ceramics / M. I. Ryschenko, Ya. N. Pitak, E. Yu. Fedorenko, M. Yu. Lisyutkina, A. V. Shevtsov // *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 37—45.

7. Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31. (CD-ROM); 12 cm. (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v.3.1.0, 2006). ISBN 0-916094-04-9.

8. Fedorenko O. Yu., Pitak Ya. M., Ryschenko M. I. et al. *Khimichna tekhnologiya tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navch. posib. u 2 ch.* [Chemical technology of refractory nonmetallic and silicate materials in examples and tasks: Textbook. In 2 parts]. Ch. 2. Fyzyko-khimichni systemy, fazovi rivnovahy, termodynamika, resurso- ta enerhoberezhennya v tekhnolohiyi TNSM [Part 2. Physical-chemical systems, phase equilibrium, thermodynamics, resource and energy conservation in the technology of TISM]. Kharkiv: Pidruchnyk of the NTU “KhPI” Publ., 2013. 326 p. (in Ukrainian).

*Е. В. Чефранов<sup>1</sup>, д-р техн. наук Е. Ю. Федоренко<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, д-р техн. наук Г. В. Лисачук<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук И. А. Гусарова<sup>2</sup>*

*(<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина;*

*<sup>2</sup>ГП «КБ «Южное» им. М. К. Янгеля», г. Днепр, Украина)*

## **Влияние способа получения радиопрозрачной керамики на основе системы $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на ее свойства**

### **Введение**

Радиопрозрачные материалы — это диэлектрики, которые отражают не более 1 % электромагнитного потока. Радиопрозрачность обеспечивается малыми диэлектрическими потерями материала ( $\text{tg}\delta = 10^{-2} + 10^{-4}$ ,  $\epsilon < 10$ ) и низким значением коэффициента отражения радиоволн. К радиопрозрачным материалам выдвигается комплекс требований, определяющих стабильность их диэлектрических свойств при длительной эксплуатации в диапазоне рабочих температур ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ), в т. ч. при воздействии ионизирующих излучений в условиях сверхвысокого вакуума [1]. Создание радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик и разработка технологических параметров изготовления деталей различных форм и размеров является насущной необходимостью современной промышленности.

Основной характеристикой материалов, применяемых для изготовления защиты антенного оборудования радиоуправляемых систем, является радиопрозрачность, которая обусловлена постоянством заданных электрофизических характеристик при температуре службы. Для эффективной и длительной эксплуатации такой защиты необходимы высокая жаростойкость и термостойкость материала, низкая теплопроводность, износостойкость и устойчивость к окислению [2]. При разработке керамических материалов со специальными свойствами необходимо учитывать свойства и морфологические особенности соединений, которые составляют основу фазового состава керамики. Из широкого спектра силикатов и алюмосиликатов проведена сравнительная характеристика соединений, перспективных для

синтеза керамических материалов, удовлетворяющих вышеуказанным требованиям (табл. 1) [3]. Все рассмотренные соединения характеризуются повышенной температурой плавления (свыше 1200 °С) и высокой твердостью по Моосу, что позволяет предполагать жаростойкость материалов на их основе, а также повышенную износостойкость при воздействии дождевой, снеговой или пылевой нагрузки. Сравнительный анализ их некоторых физико-механических, теплофизических и электрофизических свойств позволяет сделать вывод, что получение радиопрозрачных керамических материалов (РПК) целесообразно осуществлять путем направленного синтеза виллемита, цельзиана, сподумена, кордиерита или стронциевого анортита, обладающих комплексом необходимых характеристик. Следует отметить, что при разработке керамики для изготовления деталей летательных аппаратов важным фактором, определяющим выбор соединений как основной фазы РПК, является сравнительно невысокая плотность, позволяющая уменьшить вес изделий. К таким фазам можно отнести цельзиан, сподумен и кордиерит.

Таблица 1

Характеристика соединений, обладающих комплексом свойств, необходимых для синтеза радиопрозрачной керамики

Название соединения	Формула соединения	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ , 1/град	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Твердость по Моосу	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$
Мулит	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	3,00—3,10	1810	6,0	7,0	0,0005—0,001
Виллемит	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	3,2	3,90—4,10	1512	5,0—6,0	5,5	—
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	3,10—3,20	1432	6,5—7,0	8,5—9,0	0,0150—0,0200
Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	2,55—2,75	1365	6,0—6,5	4,0—7,0	—
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,1	2,72—2,75	1307	6,0—6,5	6,0—7,0	0,0002—0,0003
Славсонит	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,5	3,27	1765	6,0—6,5	6,0—7,0	0,0011—0,0050
Цельзиан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	3,10—3,40	1740	6,0—6,5	6,5—7,0	0,0001—0,0002



Весьма перспективными являются керамические материалы на основе системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , которые сочетают диэлектрические свойства с высокими механическими характеристиками, повышенной термостойкостью (более  $1200^\circ\text{C}$ ) при относительно невысокой кажущейся плотности (до  $3\text{ г/см}^3$ ) [1, 2]. Анализ литературных данных показал, что для синтеза РПК перспективными являются фазы цельзиана ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), славсонита ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) и их твердых растворов [4—5]. Материалы, полученные на их основе [6], демонстрируют относительную стабильность диэлектрической проницаемости в интервале рабочих температур до  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 1).

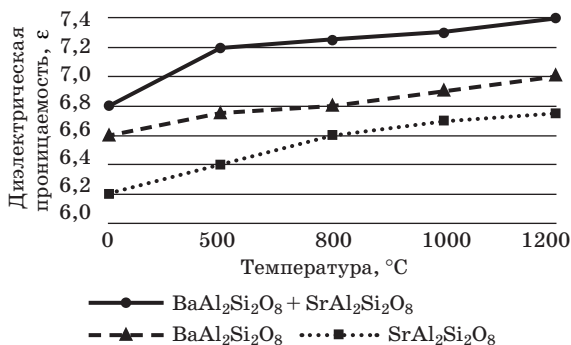


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамик различного состава при частоте 35 ГГц

Влияние структуры на физико-механические свойства монофазной РПК преимущественно связывается с дисперсностью кристаллической фазы: прочность материала уменьшается с увеличением размеров зерен. Вместе с тем диэлектрические свойства связаны преимущественно с гомогенностью монофазного материала, а в случае полифазной керамики и композиционных материалов — с равномерностью распределения дисперсной кристаллической фазы в стекломатрице, что обеспечивает постоянство свойств по объему материала [7]. Таким образом, наиболее значимым фактором при изготовлении РПК является однородность материала, которая требует тщательного перемешивания составляющих сырьевой композиции. Анализ литературы показал, что максимальные показатели прочности, констант упругости при прочих равных условиях присущи плотноспеченным материалам [1]. В то же время при постоянных показателях пористости высокие механические свойства материалов наблюдаются для непрерывных твердофазных структур со сферическими пораами [8]. Однако, несмотря на большое количество исследований, направленных на установление зависимости физико-механических и электрофизических свойств керамики от их структуры, на сегодня не существует единого мнения

о характере влияния пористости (типа и размеров пор) на прочность и радиопрозрачность материалов.

Целью настоящей работы является исследование влияния способа изготовления (одностадийный или двухстадийный) на свойства РПК цельзиан-славсонитового состава на основе системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

### Экспериментальная часть

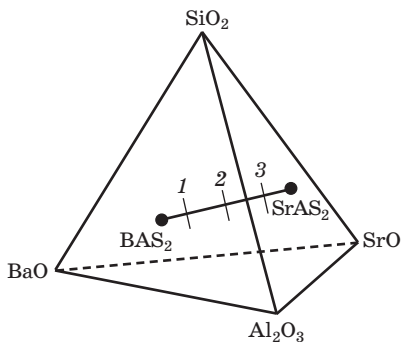


Рис. 2. Фигуративные точки модельных оксидных композиций на диаграмме системы  $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Для получения радиопрозрачной керамики цельзиан-славсонитового состава использована базовая система  $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Фигуративные точки модельных оксидных композиций 1, 2 и 3 представлены на рис. 2. Заложенное соотношение фаз  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в этих композициях составляет 1:3; 1:1 и 3:1 соответственно.

Для исследований использовали кварцевый песок Вишневецкого месторождения (Харьковская обл.), технический глинозем (Г-00), а также реактивы марки «ХЧ» (карбонат стронция и карбонат бария). Сырьевые материалы предварительно измельчали в планетарных мельницах до полного прохождения через сито № 0063. Составы сырьевых композиций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Шихтовой состав модельных масс

Сырьевые материалы	Содержание компонентов (мас. %) в составе масс с различным соотношением фаз «цельзиан : славсонит» (Ц : С)		
	1 (Ц : С = 1 : 3)	2 (Ц : С = 1 : 1)	3 (Ц : С = 3 : 1)
Кварцевый песок	31,51	30,58	29,65
Глинозем Г-00	26,78	25,99	25,20
Карбонат стронция	30,00	20,00	10,00
Карбонат бария	11,72	23,44	35,15

Образцы готовили двумя способами — одно- и двухстадийным. Одностадийный способ включает дозирование и усредне-

ние измельченных сырьевых материалов, обеспечивающих синтез фаз цельзиана и славсонита в соотношениях 1:3; 1:1; 3:1, полусухое прессование образцов размерами  $35 \times 70 \times 10$  мм под давлением 20 МПа, их сушку при температуре  $105^\circ\text{C}$  до остаточной влажности 1 % и обжиг в муфельной печи с выдержкой 1 ч при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Двухстадийный способ включает предварительный обжиг при температуре  $1440^\circ\text{C}$  двух брикетированных смесей, одна из которых соответствует стехиометрическому составу цельзиана, вторая — славсонита, измельчение продуктов обжига в планетарной мельнице до полного прохождения через сито № 0063, смешивание в указанных выше соотношениях, полусухое прессование образцов с теми же размерами на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа и обжиг в муфельной печи с выдержкой 1 ч при температуре  $1410^\circ\text{C}$ . Свойства обожженных образцов (водопоглощение  $W$ , открытую пористость  $P_o$ , кажущуюся плотность  $\rho_{\text{каж}}$ ) определяли по ГОСТ 2409—95, а электрофизические свойства (диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ ) — по ГОСТ 22372—77 [9].

### Результаты и их обсуждение

Свойства образцов, полученных одно- и двухстадийным способами, представлены в табл. 3 и на рис. 3. Исследования качественного фазового состава керамических материалов, представленные в работе [10], показали, что при термообработке в указанных условиях происходит образование твердых растворов цельзиана и славсонита, состав которых меняется от  $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  до  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Кроме того, присутствует остаточный  $\text{SiO}_2$  и промежуточные фазы  $\text{SrAl}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaSrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Таблица 3

Свойства образцов, полученных разными способами

Наименование свойств	Показатели свойств образцов					
	Одностадийный способ			Двухстадийный способ		
	O1	O2	O3	Д1	Д2	Д3
Водопоглощение $W$ , %	17,32	25,63	25,2	2,72	3,94	3,97
Общая усадка $L$ , %	3,74	1,66	2,11	6,66	6,25	6,66
Открытая пористость $P_{\text{откр}}$ , %	35,90	37,62	40,75	10,33	11,95	11,52
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ , $\text{кг/м}^3$	1880	1622	1582	3180	3033	2901

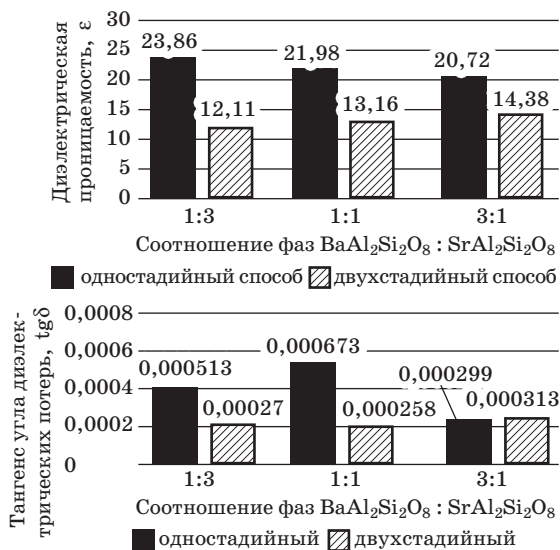


Рис. 3. Диэлектрические характеристики образцов керамики

По-видимому, этим объясняются повышенные значения диэлектрической проницаемости полученных керамических материалов в сравнении с аналогичными показателями славсонита и цельзиана.

Анализ полученных свойств показал, что при использовании двухстадийного способа получения наблюдается уплотнение керамики, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения, открытой пористости и усадки образцов, а также увеличение кажущейся плотности материалов. Это может быть связано как с увеличением степени спекания материала и снижением его пористости при повторном обжиге, так и с уменьшением содержания промежуточных фаз (силикатов стронция и бария), которые предшествуют появлению твердого раствора цельзиана и славсонита и содержатся в цельзиан-славсонитовой керамике (BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>), полученной одностадийным способом [11]. Двухстадийный способ изготовления РПК позволяет получить материал с улучшенными диэлектрическими характеристиками. Учитывая, что тяжелые ионы Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> образуют плотную упаковку в кристаллической решетке анортитов [12], которые практически не изменяют электрофизические характеристики при нагреве до 1000 °С, можно предположить, что синтез твердых растворов цельзиан-славсонитового состава обеспечит снижение диэлектрических потерь и высокотемпературную стабильность диэлектрических характеристик разработанных материалов.

В связи с вышеизложенным необходимым представляется продолжение работ в направлении повышения степени спекания РПК, полученной двухстадийным способом с использованием малых добавок, интенсифицирующих спекание керамики и обе-

спечивающих термическую стабильность твердых растворов  $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что использование одностадийного способа для синтеза РПК не позволяет получить материалы с высокой степенью спекания ( $W = 17,32 \div 25,63 \%$ ,  $\rho_{\text{каж}} = 1582 \div 1880 \text{ кг/м}^3$ ). Как следствие, диэлектрическая проницаемость полученных материалов ( $\epsilon = 20,72 \div 23,86$ ) не удовлетворяет заданным требованиям ( $\epsilon < 10$ ). Использование двухстадийного способа позволяет существенно повысить степень спекания материалов того же состава ( $W = 2,72 \div 3,97 \%$ ,  $\rho_{\text{каж}} = 2901 \div 3180 \text{ кг/м}^3$ ), снизить их диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 12,11 \div 14,38$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta = 0,000258 \div 0,000313$ ), что, вероятно, связано с уплотнением материала при повторном обжиге.

Выведено предположение, что синтез термически стабильных твердых растворов целезиан-славсонитового состава будет способствовать повышению устойчивости диэлектрических характеристик при эксплуатации обтекателей в условиях высоких температурных нагрузок и, в конечном счете, обеспечит надежное использование антенного оборудования систем радиоуправления и связи при эксплуатации техники.

В дальнейшем для получения плотноспеченных радиопрозрачных керамических материалов с заданными диэлектрическими характеристиками необходима модификация оксидных композиций системы  $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с использованием малых добавок, обеспечивающих интенсивное спекание керамики и формирование твердых растворов целезиана и славсонита.

## Библиографический список

1. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // *Новые огнеупоры*. 2014. № 10. С. 5—18.
2. *Керамические и композиционные материалы в авиационной технике* / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. М. : Альтекс, 2002. 275 с.
3. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (дата звергання : 20.01.2017).
4. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramics / Chen Song // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2014. Vol. 45, iss. 9. P. 3995—4001.
5. Development of radiotransparent ceramic based on composition of the system  $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  / Е. V. Chefranov, G. V. Lisachuk, R. V. Krivobok,

A. V. Zakharov // *Electronic Materials and Applications 2017 (EMA-2017)*, January 18—20, 2017, Orlando, Florida : abstract book. Orlando: The American Ceramic Society, 2017. p. 27.

6. Pat. 5642868 USA. Int. Cl. B64C 1/10; U.S. Cl. 244/121. Ceramic material / Inna G. Talmy, Deborah A. Haught. The United States of America. Appl: 1990-05-02, no. 518604; publ: 1997-07-01. 8 p.

7. Процессы керамического производства / У. Д. Кингери ; пер. с англ. А. М. Черепанова. М. : Изд-во иностранной литературы, 1960. 415 с.

8. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания : учеб. пособие / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов, М.Ю. Русин. Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003. 239 с.

9. ГОСТ 22372—77. *Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до  $5 \cdot 10^6$  Гц*. Введен 1978-01-01. М. : Гос. комитет СССР по стандартам. 19 с.

10. Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиции системы BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Х. : НТУ «ХП», 2016. № 22 (1194). С. 112—116.

11. Solid-state synthesis of ceramics in the BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> system / Yen-Pei Fu, Chin-Chung Chang, Cheng-Hsiung Lin, Tsung-Shune Chin // *Ceramic International*. 2004. Т. 30, вып 1. p. 41—45.

12. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и формообразование при получении стронций-анортитовых и целезиановых ситаллов / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Н. В. Попович, Н. Е. Щеголева, Ю. Е. Лебедева, Д. В. Градченков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 8. С. 17—24.

## References (transliterated)

1. Suzdal'tsev Ye. I. Keramicheskiye radioprozrachnyye materialy: vchera, segodnya, zavtra [Ceramic radio-transparent materials: yesterday, today, tomorrow]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2014, no. 10, pp. 5—18 (in Russian).

2. Mikheyev S. V., Stroganov G. B., Romashin A. G. *Keramicheskiye i kompozitsionnyye materialy v aviatsionnoy tekhnike* [Ceramic and composite materials in aircraft engineering]. Moscow: Al'teks Publ., 2002. 275 p. (in Russian).

3. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (accessed 20.03.2017).

4. Song Chen. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic-SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2014, vol. 45, iss. 9, pp. 3995—4001.

5. Chefranov E. V., Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V. Development of radiotransparent ceramic based on composition of the system BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. *Electronic Materials and Applications 2017 (EMA-2017)*, Jan. 18—20, 2017, Orlando, Florida. Abstract book. Orlando: The American Ceramic Society, 2017, p. 27.

6. The United States of America. Ceramic material. Inventors: Inna G. Talmy, Deborah A. Haught. Appl: 1990-05-02, no. 518604; publ: 1997-07-01. IPC B64C 1/10; U.S. Cl. 244/121. Patent USA, no. 5642868.

7. Kingery W. D. *Ceramic Fabrication Processes*. Cambridge: Technology Press of Massachusetts Institute of Technology, 1958. 235 p. (Rus. ed.: Kingery W. D. *Protsessy keramicheskogo proizvodstva*. Moscow: Izd-vo inostrannoy literatury Publ., 1960. 415 p.).

8. Romashin A. G., Gaydachuk V. E., Karpov Ya. S., Rusin M. Yu. *Radio-prozrachnyye obtekateli letatel'nykh apparatov. Proyektirovaniye, konstruksionnyye materialy, tekhnologiya proizvodstva, ispytaniya. Uchebnoye posobiye* [Radio-transparent fairings of flying machines. Design, construction materials, production technology, testing. A manual]. Kharkov: Nats. Aerokosm. Un-t "KhAI" [National Aerospace University "Kharkov Aviation Institute"], 2003. 239 p. (in Russian).

9. GOST 22372—77. *Materialy dielektricheskkiye. Metody opredeleniya dielektricheskoy pronitsayemosti i tangensa ugla dielektricheskikh poter' v diapazone chastot ot 100 do  $5 \cdot 10^6$  Gts* [Dielectric materials. Methods of determination of permittivity and powerfactor with in a frequency range of 100 to  $5 \cdot 10^6$  Hz]. Moscow: Gos. komitet SSSR po standartam Publ., 1978. 19 p. (in Russian).

10. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Chefranov E. V. *Razrabotka radioprozrachnoy keramiki na osnove kompozitsii sistemy BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>* [Development of radiotransparent ceramic based on the composition of the system BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>]. *Visnyk NTU "KhPI". Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya* [Bull. National Technical University "KhPI". Ser.: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]. Kharkov: NTU "KhPI", 2016, no. 22 (1194), pp. 112—116 (in Russian).

11. Yen-Pei Fu, Chin-Chung Chang, Cheng-Hsiung Lin, Tsung-Shune Chin. Solid-state synthesis of ceramics in the BaO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> system. *Ceramic International*. 2004, vol. 30, iss. 1, pp. 41—45.

12. Sarkisov P. D., Orlova L. A., Popovich N. V., Shehegoleva N. E., Lebedeva Yu. E., Grashchenkov D. V. *Sovremennoye sostoyaniye voprosa v oblasti tekhnologii i proizvodstva sitallov na osnove alyumosilikatnykh sistem. Stekloobrazovaniye, kristallizatsiya i formoobrazovaniye pri poluchenii strontsiy-anortitovykh i tsel'zianovykh sitallov* [The current state of the matter in the field of technology and production of glass-based aluminosilicate systems. Glass Formation, Crystallization and Formation in the Preparation of Strontium-Anorthite and Celcine Sital Stains]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskyy spravochnik* [All materials. Encyclopedic Guide]. 2011, no. 8, pp. 17—24 (in Russian).

*Д-р техн. наук О. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, д-р техн. наук Г. В. Лісачук<sup>1</sup>,  
М. С. Приткіна<sup>1</sup>, канд. техн. наук Р. В. Кривобок<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук І. О. Гусарова<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна;  
<sup>2</sup>ДП «КБ “Південне” ім. М. К. Янгеля», м. Дніпро, Україна)*

## **Технічна кераміка із заданими електрофізичними властивостями на основі системи $ZnO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$**

### **Вступ**

Для захисту антенного обладнання радіокерованої техніки використовують радіопрозорі матеріали (РПМ), які, по суті, є конструкційними діелектриками з одношаровою або багатшаровою структурою, здатні пропускати електромагнітні хвилі радіочастотного діапазону без істотних втрат та викривлень (відбиття радіохвиль не повинно перевищувати  $\sim 1\%$ ). Сьогодні як РПМ використовують композиційні матеріали (склопластик, склотекстоліт, алюмофосфорні керамопласти), а також плавлений кварц, ситали сподуменового, стронцій-анортитового і цельзіанового складу та кераміку на основі  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BeO$ ,  $BN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiAlON$  [1—3]. Останнім часом увагу дослідників привертає радіопрозора кераміка (РПК) стронцій-анортитового, цельзіанового, кордієритового та сподуменового складу, що пояснюється унікальним комплексом діелектричних характеристик та фізико-механічних властивостей відповідних фаз [4—6].

Перевагою керамічних та склокристалічних РПМ є можливість виготовлення деталей з високою точністю розмірів, а також стабільність електрофізичних властивостей при зміні температур [7]. Так, при нагріванні в температурному інтервалі  $20-1200\text{ }^\circ\text{C}$  тангенс кута діелектричних втрат ( $tg\delta$ ) змінюється не більш ніж на  $\pm 20\%$ , а різниця показників діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) не перевищує  $\pm 1\%$ . Втім основним недоліком РПМ (наприклад ситалів сподуменового або евкриптитового складу) є обмеження температури їх експлуатації до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  [3, 8]. Більш високою температурою служби характеризуються оксидна і нітридна РПК. Втім суттєвим недоліком керамік на основі нітридів силіцію, алюмінію та бору, а також оксинітридної ке-



раміки на основі  $\alpha/\beta$ -SiAlON є схильність до окиснення за високих температур, що спричиняє деградацію матеріалу. Слід зазначити, що абсолютна більшість радіопрозорих керамічних матеріалів є монофазними, кожен з яких має свої вади (табл. 1). Натомість кераміка на основі двох або більше фаз має більше переваг порівняно з монофазною. Поліфазні керамічні матеріали не лише надають радіопрозорості виробам з них завдяки відповідності їх діелектричних властивостей спеціальним вимогам ( $\epsilon < 10$ ;  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$ ), а й здатні забезпечити елементам захисту антенного обладнання високу міцність, жаростійкість, термічну та абразивну стійкість, що є необхідним при їх використанні в умовах впливу різких коливань температури, дощого та снігового навантаження, пилових потоків, а також електромагнітного, теплового та радіаційного випромінювання. Втім підбір структурно-фазових складових поліфазної радіопрозорої кераміки вимагає наукового обґрунтування з урахуванням теплофізичних, фізико-механічних та електрофізичних властивостей фаз, їх співіснування та температурної стабільності, а також технічних можливостей синтезу.

Таблиця 1

Властивості монофазних радіопрозорих керамічних матеріалів різного складу [1—4]

Показники	Основний компонент					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiAlON	BN
Промислова марка матеріалу	Corning 7941 (США)	AL-300 (США)	—	Ceralloy 147-01EXP	AMO (США)	—
Уявна щільність, кг/м <sup>3</sup>	1900—2100	3800—3960	3000	1800—2500	2200	1900—2000
Межа міцності при згинанні, МПа	35—70	300—400	110—280	100—200	532	119
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , К <sup>-1</sup>	4—7	85—110	82—103	31	20	56
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,5—1,6	20—80	222	6	—	19
Діелектрична проникність, $\epsilon$ (при $f = 10^{10}$ Гц)	3,3—3,6	8,2—9,6	6,5	4—6	4,9	4,4
Тангенс кута діелектричних втрат (при $f = 10^{10}$ Гц)	<0,001	<0,001	0,0004	0,002—0,005	0,002	0,0001

З урахуванням вищевикладеного метою роботи є отримання поліфазної РПК на основі системи ZnO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>

в умовах низькотемпературного синтезу ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) та дослідження структури і властивостей матеріалів.

### Експериментальна частина

Вибір модельних оксидних композицій у системі  $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  проводили з урахуванням стехіометричного співвідношення оксидів у складі фаз вілеміту ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) та славсоніту ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). У складі модельних композицій співвідношення вказаних фаз змінювали як 3 : 1, 1 : 1 та 1 : 3. Для синтезу кераміки, що одночасно містить фази вілеміту і славсоніту, використовували наступні матеріали: глинозем технічний Г-00, кварцовий пісок Вишневецького родовища Харківської обл., цинкові білила та вуглекислий стронцій марки «ХЧ». Глинозем і кварцовий пісок подрібнювали в планетарному млині до повного проходження крізь сито № 0063. Після ретельного перемішування технологічні суміші зволожували 15%-вим розчином декстрини. Формування зразків з розмірами  $20 \times 20 \times 20$  мм здійснювали напівсухим пресуванням під тиском 20 МПа на лабораторному гідравлічному пресі. Після сушки до залишкової вологості 1 % зразки випалювали в муфельній печі з витримкою 1 год за температури  $1200^\circ\text{C}$ . Для лабораторних зразків згідно з ДСТУ ISO 5017:2014 досліджували водопоглинання, уявну щільність та визначали діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат за ГОСТ 22372—77, а також межу міцності на згин за ДСТУ Б В.2.7-118-2002.

Якісний фазовий склад отриманих матеріалів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, нікелевий фільтр). Дослідження мікроструктури кераміки проводили з використанням скануючого мікроскопу JSM-6390LV (Jeol) в режимі вторинних електронів. Сканування поверхні сколів зразків дозволило виявити дефектні ділянки кераміки та більш об'єктивно оцінити структурну досконалість матеріалу.

### Результати експерименту та їх обговорення

Як відомо, експлуатаційні властивості функціональних керамічних матеріалів обумовлені, в першу чергу, складом та співвідношенням кристалічних фаз, їх дисперсністю та ступенем однорідності структури, яка визначається рівномірністю розподілу фаз у матеріалі. Порівняльний аналіз діелектричних

характеристик кристалічних фаз (табл. 2), що відрізняються високою температурою плавлення, твердістю та надають керамічним матеріалам високої жаростійкості, механічної міцності, стійкості до спрацьовування і термічного удару, свідчить про перспективність використання комбінації фаз вілеміту та славсоніту для отримання РПК.

Таблиця 2

Властивості сполук,  
що забезпечують функціональність радіопрозорої кераміки [9]

Назва сполуки	Формула сполуки	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ 1/град	Температура плавлення, °С	Твердість за шкалою Мооса	Діелектрична проникність, $\epsilon$	Діелектричні втрати, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$
Вілеміт	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	3,2	1512	5,0—6,0	5,5—6,0	—
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	1432	6,5—7,0	8,5—9,0	150,0—200,0
Славсоніт	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,5	1765	6,0—6,5	6,0—7,0	11,0—50,0
Цельзіан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	1740	6,0—6,5	6,5—7,0	1,0—2,0
Муліт	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	1810	6,0—6,5	7,0—7,5	5,0—10,0
Корунд	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,65	2050	9,0	6,0—6,5	2,0—5,0
Кордієрит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	1464	7,0—7,5	4,0—7,0	5,0—8,0
Нітрид силіцію	$\text{Si}_3\text{N}_4$	3,1	1900	9,0—9,5	6,3—7,1	53,0—97,0
Оксинітрид алюмінію-силіцію	$\beta$ -SiALON	3,3	2140	9,0	7,0—8,0	30,0—45,0

У цьому сенсі привертає увагу система  $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  як основа для синтезу РПК, що одночасно містить фази славсоніту та вілеміту. Відомості щодо субсолідусного стану цієї системи обмежені даними щодо діаграм стану її складових підсистем  $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [10] та  $\text{Sr—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [11, 12], що є недостатнім для науково обґрунтованого проектування складу кераміки, основними фазами якої є вілеміт та славсоніт. Тому для вивчення впливу співвідношення фаз  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  і  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  на властивості керамічних матеріалів, отриманих на основі композицій базової оксидної системи, склад мас, як зазначено вище, обирали таким чином, щоб забезпечити синтез вказаних сполук у співвідношенні 3:1, 1:1 та 1:3 (відповідно зразки М-1, М-2, М-3).

Рентгенофазовий аналіз отриманих керамічних матеріалів показав, що вони суттєво відрізняються за вмістом кристалічних новоутворень (табл. 3), що позначається на їх властивостях.

Якісний фазовий склад зразків кераміки, випалених за 1200 °С

Шифр зразка	Кристалічні фази		
	основні	підпорядковані	супутні
М-1	$Zn_2SiO_4$	$SrAl_2Si_2O_8$	ZnO
М-2	$Zn_2SiO_4, SrAl_2Si_2O_8$	—	—
М-3	$SrAl_2Si_2O_8$	$Zn_2SiO_4$	$ZnAl_2O_4$

Дослідження мікроструктури зразків дозволили визначити, що отримані керамічні матеріали мають порувату структуру: наявні ізометричні пори із середнім розміром 10—15 мкм. SEM-знімки дозволяють оцінити морфологічні особливості окремих фазових складових (рис. 1, б, в). Для прикладу на рис. 1 представлено мікроструктуру зразка М-2.

Так, моноклінний славсоніт утворює призматичні кристали з переважним розміром до 30 мкм, які характеризуються шаруватою структурою; відстань між шарами, які орієнтовані вздовж основної кристалографічної вісі, становить від 0,1 до 0,25 мкм (рис. 1, б). Кристали тригонального вілеміту мають короткопризматичну форму, а їх розміри не перевищують 5 мкм (рис. 1, в). Порівняльний аналіз фазового складу матеріалів у взаємозв'язку з хімічним складом модельних композицій вказує на той факт, що в межах розглянутих концентрацій оксидів, які обумовлюють утворення славсоніту та вілеміту, оксид стронцію повністю витрачається на формування славсонітової фази. При зниженій кількості цинквмісної складової в масі М-3 спостерігається утворення супутньої фази ганіту. У той же час надмірне збільшення кількості у складі маси М-1 оксиду цинку, який визначає синтез вілемітової фази, спричиняє появу супутньої фази цинкіту ( $ZnO$ ) у складі продуктів їх випалу.

Дані щодо фазового складу та особливостей мікроструктури отриманих матеріалів дозволяють пояснити їх властивості. На рис. 2 представлено водопоглинання, уявну щільність (рис. 2, а) та діелектричні властивості (рис. 2, б) зразків кераміки, випалених за 1200 °С.

Як видно з поданих даних, при зміні вмісту фазоутворюючих оксидів, зокрема варіюванні заданого співвідношення фаз  $Zn_2SiO_4 : SrAl_2Si_2O_8$  від 1 : 3 до 1 : 1, відбувається зниження уявної щільності зразків кераміки та збільшення їх водопоглинання, що свідчить про зростання поруватості. Це обумовлює низьку механічну міцність матеріалу: міцність на згин відповідно зни-

жується від 14,04 до 11,17 МПа. Натомість спостерігається поліпшення діелектричних характеристик кераміки, зокрема відбувається суттєве зниження діелектричної проникності (на  $\sim 70\%$ ) та зменшення діелектричних втрат (на  $\sim 60\%$ ). Цей факт пояснюється відсутністю у фазовому складі зразка М-2 супутніх фаз цинкїту та ганіту, які мають більш високу діелектричну проникність (8,5 та 7,0 відповідно), ніж вілеміт та славсоніт (5,5 та 6,4 відповідно).

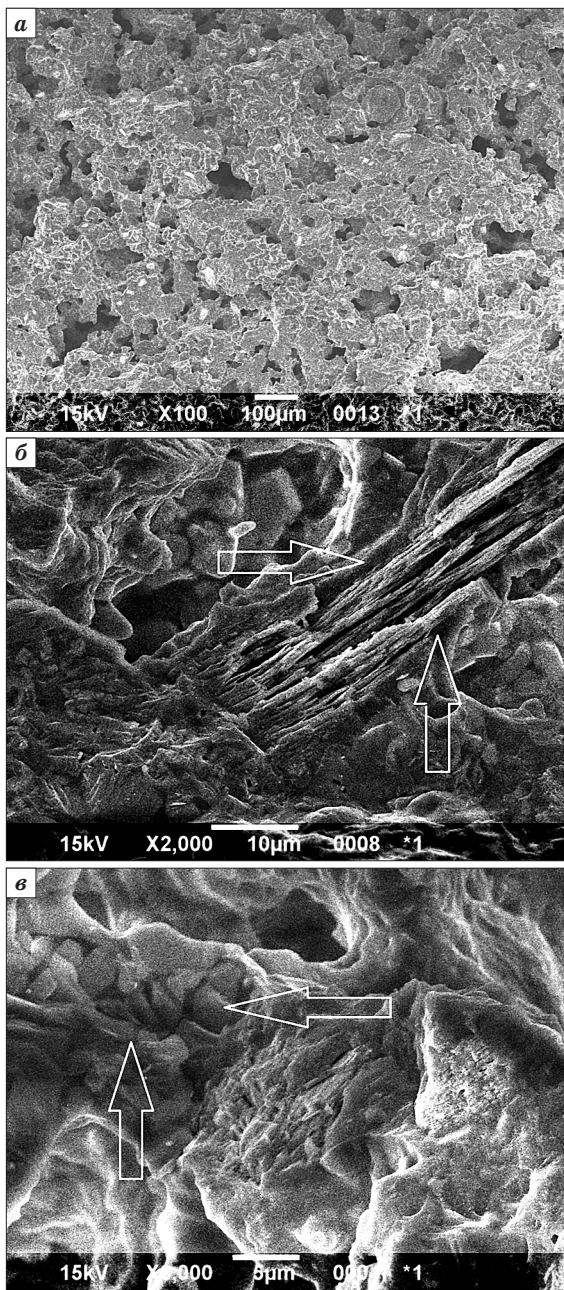


Рис. 1. SEM-знімки зразка кераміки М-2 при різному збільшенні: мікроструктура матеріалу,  $\times 100$  (а); кристал славсоніту,  $\times 2000$  (б); скупчення кристалів вілеміту;  $\times 5000$  (в)

## Висновки

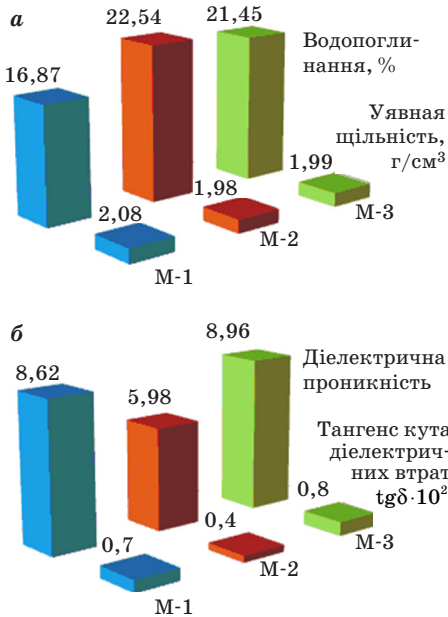


Рис. 2. Властивості отриманих керамічних матеріалів: водопоглинання та увняна щільність (а); діелектрична проникність та тангенс кута діелектричних втрат (б)

Проведені дослідження підтвердили можливість отримання керамічного матеріалу вілеміт-славсонітового складу, який за рівнем електрофізичних характеристик задовольняє вимоги до РПМ ( $\epsilon < 10$ ;  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$ ). Для попередження утворення супутніх фаз (ганіту, цинкіту), які погіршують діелектричні властивості кераміки, при проектуванні складів мас необхідно збереження такого співвідношення основних фазоутворюючих оксидів, яке відповідає умові  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 1 : 1$  з урахуванням стехіометрії вілеміту та славсоніту. Недоліком отриманих матеріалів є порівняно не-

висока механічна міцність, що обумовлено їх поруватістю та морфологічними особливостями (шаруватістю) славсонітової фази. Отримання щільноспеченої кераміки вілеміт-славсонітового складу надасть можливості експлуатувати радіопрозорі керамічні матеріали в умовах підвищеної вологості та тривалого контакту з водним середовищем, що сприятиме розширенню галузі їх використання. Для синтезу такої кераміки за температури до  $1200^\circ\text{C}$  необхідним є використання інтенсифікаторів спікання, що вимагає додаткового дослідження їх впливу на діелектричні характеристики матеріалу.

## Бібліографічний список

1. Перспективные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия для авиационной техники / С. С. Солнцев, Д. В. Гращенков, С. А. Евдокимов // *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 25–29.
2. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // *Новые огнеупоры*. 2014. № 10. С. 5–18.

3. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Болокина и др. // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2007. Том XXI, № 7. С. 96—97.

4. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> and SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> systems / G. V. Lisachuk, G. V. Krivobok, E. Yu. Fedorenko, A. V. Zakharov // *Ėpitöanyag — Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2015. Vol. 67, iss. 1. p. 20—23.

5. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів у системі SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> / А. В. Захаров, Р. В. Кривобок, Г. В. Лісачук, О. Ю. Федоренко, О. С. Рябінін, М. С. Приткіна // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 162—168.

6. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—TiO<sub>2</sub>—SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> low-permittivity microwave dielectric ceramics / Xiao-Chuan Wang, Wen Lei // *Ceramic International*. 2013. no. 39. P. 1707—1710.

7. *Керамические и композиционные материалы в авиационной технике* / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. М. : Альтекс, 2002. 275 с.

8. Радиопрозрачные обтекатели из новых стеклокристаллических материалов для летательных аппаратов / М. Ю. Русин, А. С. Хамищев // *Авиац. пром-сть*. 2004. № 4. С. 10—14.

9. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (дата звертання : 20.01.2017).

10. A reinvestigation of phase equilibria in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—ZnO / R. Hansson, B. Zhao, P. C. Hayes, E. Jak // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005. Vol. 36, iss. 2. p. 187—193.

11. Subsolidus equilibriums for the ternary system SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> / P. S. Dear // *Bulletin of Virginia Polytechnic Institute*. 1957. Vol. 50, no. 11. p. 12.

12. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides : Ph.D. Thesis / Adarch Shukla. Montreal, Canada : University in Montreal, 2012. 350 p.

## References (transliterated)

1. Solntsev S. S., Grashchenkov D. V., Yevdokimov S. A. Perspektivnyye vysokotemperaturnyye kompozitsionnyye materialy i pokrytiya dlya aviatsionnoy tekhniki [Perspective high-temperature composite materials and coatings for aircraft engineering]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2014, no. 1, pp. 25—29 (in Russian).

2. Suzdal'tsev Ye. I. Keramicheskiye radioprozrachnyye materialy: vchera, segodnya, zavtra [Ceramic radio-transparent materials: yesterday, today, tomorrow]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2014, no. 10, pp. 5—18 (in Russian).

3. N. E. Uvarova, Yu. E. Anan'yeva, E. G. Bolokina et al. Radioprozrachnyye steklokeramicheskiye materialy [Radio-transparent glass-ceramic materials]. *Uspexhi v khimii i khim. tekhnologii* [Successes in Chemistry and Chemical Technology], 2007, vol. 21, no. 7, pp. 96—97 (in Russian).

4. Lisachuk G. V., Krivobok G. V., Fedorenko E. Yu., Zakharov A. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> and SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> systems. *Ėpitöanyag — Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 2015, vol. 67, iss. 1, pp. 20—23.

5. Zakharov A. V., Krivobok R. V., Lisachuk G. V., Fedorenko A. Yu., Ryabinin A. S., Prytkina M. S. Teoretychni i tekhnolohichni pryntsyipy otrymannya radioprozorykh keramichnykh materialiv u systemi [Theoretical and technological principles of production of radio-ceramic materials in the SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>]. *Zh. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 162—168 (in Ukrainian).

6. Xiao-Chuan Wang, Wen Lei. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—TiO<sub>2</sub>—SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> low-permittivity microwave dielectric ceramics. *Ceramic International*, 2013, no. 39, pp. 1707—1710.

7. Mikheyev S. V., Stroganov G. B., Romashin A. G. *Keramicheskiye i kompozitsionnyye materialy v aviatsionnoy tekhnike* [Ceramic and composite materials in aircraft engineering]. Moscow: Al'teks Publ., 2002. 275 p. (in Russian).

8. Rusin M. Yu., Khamishchev A. S. Radioprozrachnyye obtekateli iz novykh steklokristallicheskikh materialov dlya letatel'nykh apparatov [Radio-translucent fairings from new glass-crystalline materials for aircraft]. *Aviats. prom-st'* [Aviation industry], 2004, no. 4, pp. 10—14 (in Russian).

9. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (accessed 20.03.2017).

10. Hansson R., Zhao B., Hayes p. C., Jak E. A reinvestigation of phase equilibria in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—ZnO. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, vol. 36, iss. 2, pp. 187—193.

11. Dear P. S. Subsolidus equilibriums for the ternary system SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. *Bulletin of Virginia Polytechnic Institute*, 1957, vol. 50, no. 11, pp. 12.

12. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides: Ph.D. Thesis. Montreal, Canada: University in Montreal, 2012. 350 p.



*М. Ю. Лісюткіна, д-р техн. наук М. І. Рищенко,  
д-р техн. наук О. Ю. Федоренко,  
канд. техн. наук К. Б. Дайнеко, О. В. Шевцов  
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна)*

## **Тіаліто- та муліто-тіалітовмісна кераміка в системі $MgO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ на основі вітчизняної сировини**

### **Вступ**

Сучасний технічний рівень розвитку вітчизняних хімічних виробництв, впровадження нових технологічних процесів, освоєння випуску нових продуктів хімії і нафтохімії вимагають постійного підвищення надійності високоресурсної хімічної апаратури. Вагому роль у цьому питанні має створення функціональної кераміки з підвищеною термостійкістю, механічною міцністю і хімічною стійкістю, зокрема тіаліто- та муліто-тіалітовмісної в системі  $MgO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ . Тіалітові та муліто-тіалітові керамічні матеріали характеризуються високими показниками зазначених властивостей і є кращими в експлуатації порівняно з полімерами, металами та сплавами, ресурс використання яких обмежено. Необхідною умовою отримання такої кераміки є забезпечення умов для формування щільноспеченої структури і заданого фазового складу матеріалу [1–4]. Для сьогодення важливим є виробництво такого роду матеріалів при зменшенні енерговитрат і використанні власних сировинних ресурсів, у тому числі техногенних матеріалів [5].

З точки зору наявності фаз муліту ( $A_3S_2$ ), тіаліту (АТ) та кордієриту ( $M_2A_2S_5$ ) [6], переважними композиціями для виробництва хімічно та термічно стійких керамічних матеріалів (ХТСКМ) є оксидні композиції, що належать елементарному тетраедру  $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$ . Для цього тетраедра в роботі [6] розраховані його об'єм (43 %) та температура (1400 °C) і склад (мас. %: 4,47 MgO, 18,12  $Al_2O_3$ , 4,86  $TiO_2$ , 72,55  $SiO_2$ ) чотирикомпонентної евтектики між мулітом, тіалітом, кордієритом та кварцом. Однак у роботі [6] не були розраховані довжини конод, температури та складу бінарних і трикомпонентної евтектик у згаданому тетраедрі.

Метою роботи є виконання розрахунків довжин конод, температур та складів бінарних і трикомпонентної евтектик у тетраедрі  $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$ , а також отримання тiалiто-мулiто-тiалiтовмiсної керамiки з високою термiчною i хiмiчною стiйкiстю в умовах низькотемпературного синтезу з використанням вiтчизняної сировини.

### Теоретичнi дослiдження

Розгортку тетраедра  $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$  подано на рис. 1. Як зазначено вище, елементарний об'єм розглянутого тетраедра складає 43 % [6], що свiдчить про технологiчнiсть внутрiшньої областi тетраедра з точки зору точностi дозування.

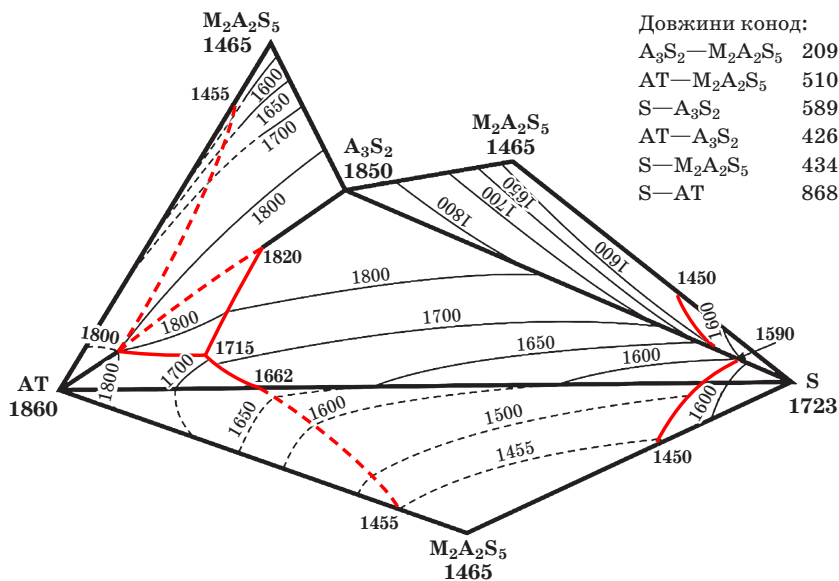


Рис. 1. Розгортка тетраедра  $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$  (пунктирною лiнiєю позначенi розрахунковi данi)

Як видно iз рис. 1, тетраедр  $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$ , крiм вищевказаної чотириконтентної евтектики, характеризується наявністю наступних трьох бінарних і однієї трикомпонентної евтектик:

а) бінарні — між кварцом S та кордієритом  $M_2A_2S_5$  ( $T_{евт} = 1450^\circ C$ ); кварцом S та тiалiтом AT ( $T_{евт} = 1662^\circ C$ ); тiалiтом AT та кордієритом  $M_2A_2S_5$  ( $T_{евт} = 1455^\circ C$ ), тiалiтом AT та мулiтом  $A_3S_2$  ( $T_{евт} = 1800^\circ C$ );

б) трикомпонентна — між полями кристалізації корунду А, муліту  $\text{Al}_2\text{S}_2$  і тіаліту АТ ( $T_{\text{евт}} = 1715^\circ\text{C}$ ). Виходячи із задачі енергозбереження, оксидні композиції цієї області є перспективними для синтезу низькотемпературної ХТСКМ за умови визначення виду та кількості добавок, що забезпечить додаткове зниження температури утворення розплаву та синтез хімічно стійких кристалічних фаз.

## Експериментальна частина

Для вирішення задачі оптимізації складу сировинної суміші та дослідження взаємозв'язку «склад маси — властивість кераміки» використовували симплекс-градчасте планування (план Шеффе неповного третього порядку) [7]. Для дослідження використовували наступні сировинні матеріали: глина каоліногідрослюдиста АТЗТ «Веско» Екстра (ТУ У14.2-00282049-001-2002), пегматит Новогнатівського комбінату (Донецька обл.), шлак феротитанового виробництва, переважно вміщуючий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (78,7 мас. %) виробництва ПАТ «МАТЕКО» (м. Дніпро), титановий пігмент виробництва ТОВ «ХАРКІВПРОМХІМ» (ТУ У 24.1-21606994-008-2004) (м. Харків), випалений магнезит (ГОСТ 1216—87) та свинцевий глет ТОВ «УКРТОРГСИРОВИНА» (м. Харків) (ГОСТ 5539—73). Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировини

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PbO	$\Delta m_{\text{прк}}$
Глина АТЗТ «Веско» Екстра	53,2	30,3	0,8	0,4	1,4	0,5	1,9	0,5	—	11,0
Новогнатівський пегматит	73,6	14,4	0,6	0,0	0,6	0,1	6,0	3,4	0,00	1,2
Титановий пігмент	—	—	—	—	99,9	—	—	—	—	0,1
Магнезит випалений	5,6	0,7	—	3,7	—	86,6	—	—	—	0,8
Свинцевий глет	—	—	—	—	—	—	—	—	99,9	0,1
Відходи феротитанового виробництва (ВФТВ)	—	78,7	1,3	—	20,0	—	—	—	—	—

Як фактори варіювання складу сировинних сумішей приймали вміст фазоутворюючої, флюсуючої та глинистої складових, мас. % :

— фазоутворююча складова ( $X_1$ ) — 10,0 ÷ 30,0 ВФТВ + 25,0 титановий пігмент;

— глиниста складова ( $X_2$ ) — 20,0 ÷ 40,0 глина каолініто-гідрослюдиста «Веско» Екстра;

— флюсуєча складова ( $X_3$ ) — 30,0 ÷ 70,0 новогнатівський пегматит.

Склади дослідних мас подано у табл. 2 та область дослідного факторного простору наведено на рис. 2.

Таблиця 2

Шихтові склади дослідних мас

Координата точки	Компоненти шихтового складу, мас. %					
	ВФТВ	Титановий пігмент	Глина «Веско» Екстра	Новогнатівський пегматит	Випалений магнетит*	Свинцевий глет*
$X_1$	10,0	25,0	30,0	35,0	4,5	1,5
$X_2$	30,0	25,0	15,0	35,0	4,5	1,5
$X_3$	30,0	25,0	30,0	25,0	4,5	1,5
$X_{12}$	20,0	25,0	22,5	35,0	4,5	1,5
$X_{13}$	20,0	25,0	30,0	25,0	4,5	1,5
$X_{23}$	30,0	25,0	22,5	25,0	4,5	1,5
$X_{123}$	17,25	25,0	25,5	32,25	4,5	1,5

\* Сировинні компоненти шихти, що введені понад 100 %.

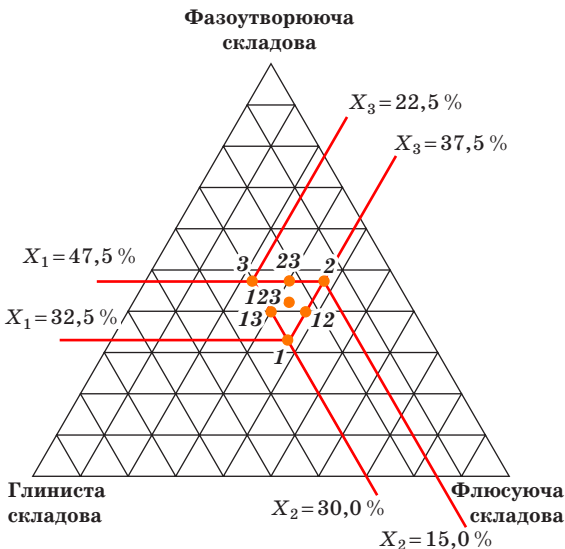


Рис. 2. Положення точок шихтових складів у системі  $MgO—Al_2O_3—TiO_2—SiO_2$

Попередніми дослідженнями [8] встановлено, що стабілізація синтезу тіалітової фази за температури 1250 °С відбувається в присутності оксиду магнію, оптимальна кількість якого у складі маси характеризується співвідношенням  $MgO : TiO_2 = 0,18$ . При цьому забезпечується максимальний рівень спікання кераміки, що також є важливим

фактором, який обумовлює її хімічну стійкість. Для збереження заданого співвідношення вміст титанового пігменту і випаленого магнетиту зберігався на сталому рівні і складав відповідно 25 та 4,5 мас. %. Як інтенсифікатор спікання до складу мас вводили 1,5 мас. % свинцевого глету.

Приготування зразків (плитки розміром  $150 \times 50 \times 15$  і  $50 \times 50 \times 10$  мм та циліндри  $\varnothing 15$  мм і висотою 15 мм) здійснювали способом напівсухого пресування: суміш сировинних матеріалів подрібнювали сумісним помелом до залишку на ситі 0063 не більше 1,5 %; порошок зволожували розчином декстрини з концентрацією 10 %; зразки отримували напівсухим пресуванням з порошків із вологостю 8 % на гідравлічному пресі за тиску  $30 \text{ Н/мм}^2$ ; напівфабрикати сушили до залишкової вологості 0,5 % у сушильній шафі за температури  $105^\circ\text{C}$ . Випал зразків здійснювали в муфельній печі з витримкою за максимальної температури  $1250^\circ\text{C}$  1 год. Загальна тривалість випалу становила 8 год.

Як відгуки розглядали наступні властивості керамічних матеріалів: водопоглинання ( $W$ ), уявна густина ( $\rho_{\text{уяв}}$ ), усадка ( $L_{\text{зар}}$ ), ТКЛР ( $\alpha$ ), міцність на стиск ( $\sigma_{\text{ст}}$ ), термічна стійкість (ТС), кислотостійкість (КС) та лугостійкість (ЛС).

Дослідження властивостей зразків здійснювали за методами, регламентованими ГОСТ 473.1-10—81 «Вироби хімічно стійкі та термостійкі керамічні. Методи випробувань» [9]. Обробку отриманих результатів проводили за допомогою прикладної програми *STATISTICA*.

## Результати та їх обговорення

Середні арифметичні значення трьох паралельних вимірювань функціональних властивостей зразків подано в табл. 3.

Таблиця 3

Властивості дослідних зразків, випалених за  $1250^\circ\text{C}$

Шифр точки	$W$ , %	$L_{\text{зар}}$ , %	$\rho_{\text{уяв}}$ , г/м <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{ст}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{ар}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	ТС	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	КС, %	ЛС, %
$X_1$	0,25	10,0	2478	99,97	22,68	8	4,50	99,32	100
$X_2$	10,09	10,0	2261	100,52	20,10	9	4,08	100	100
$X_3$	18,17	5,0	1873	81,92	18,2	11	2,74	100	100
$X_{12}$	11,72	10,0	2079	80,02	14,44	10	3,64	99,56	100
$X_{13}$	14,45	7,5	1861	84,11	20,03	11	2,42	100	100
$X_{23}$	13,03	5,0	1903	80,79	11,39	10	3,19	100	99,87
$X_{123}$	11,61	7,5	2028	114,75	27,32	10	2,97	100	100

Отримані математичні рівняння адекватно описують залежності відповідних властивостей дослідних матеріалів від складу керамічних мас та мають наступний вигляд.

Водопоглинання, %:

$$W = 0,25X_1 + 10,09X_2 + 18,17X_3 + 26,2X_1X_2 + 20,96X_1X_3 - 4,48X_2X_3 - 71,16X_1X_2X_3. \quad (1)$$

Міцність на згин, Н/мм<sup>2</sup>:

$$\sigma_{зг} = 22,86X_1 + 20,1X_2 + 18,2X_3 - 27,8X_1X_2 - 1,64X_1X_3 - 31,04X_2X_3 - 370,26X_1X_2X_3. \quad (2)$$

Міцність на стиск, Н/мм<sup>2</sup>:

$$\sigma_{ст} = 99,97X_1 + 100,57X_2 + 81,92X_3 - 80,9X_1X_2 - 27,34X_1X_3 - 41,72X_2X_3 + 1006,44X_1X_2X_3. \quad (3)$$

Термостійкість, теплоступнів від 20 до 350 °С:

$$TC = 8,0X_1 + 9,0X_2 + 11,0X_3 + 6,0X_1X_2 + 6,0X_1X_3 + 1,94X_2X_3 - 18X_1X_2X_3. \quad (4)$$

ТКЛР, град<sup>-1</sup>:

$$\alpha \cdot 10^{-6} = 4,5X_1 + 4,08X_2 + 2,74X_3 - 2,6X_1X_2 - 5,52X_1X_3 - 0,88X_2X_3 + 5,31X_1X_2X_3. \quad (5)$$

Досягнення щільноспеченого стану матеріалу ( $W = 0,25 \div 5\%$ ) є можливим при мінімальному вмісті ВФТВ у складах мас, однак це призводить до збільшення загальної усадки, що необхідно враховувати при виробництві деталей складної конфігурації та точних розмірів. При збереженні сталої кількості глинистої складової (ГС) 30,0 мас. % із збільшенням вмісту фазоутворюючої (ФУС) та зменшенням флюсоуючої складової (ФС) зростає водопоглинання і термостійкість зразків та зменшується їх ТКЛР і міцність. Високою термостійкістю та міцністю характеризуються керамічні матеріали, отримані з мас, що містять максимальну кількість флюсоуючої складової (37,5 мас. % пегматиту). За комплексом властивостей як оптимальні обрані керамічні матеріали, отримані з використанням мас  $X_1$  та  $X_{123}$ . Варіювання співвідношення ГС : ФС в інтервалі  $0,35 \div 1,1$  в межах дослідних концентрацій (за сталою вмісту ФУС — 47,5 мас. %) не впливає суттєво на показники міцності та хімічної стійкості, оскільки не забезпечує підвищення рівня їх спікання ( $W = 11 \div 18\%$ ). Цей факт вимагає визначення ролі кожного з факторів, що вплива-

ють на термостійкість кераміки, зокрема якісних та кількісних характеристик поруватості керамічних матеріалів та їх фазового складу.

У ході досліджень з використанням РФА вивчали якісний фазовий склад продуктів випалу оптимальних мас для ХТСКМ складу  $X_1$  та  $X_{123}$ . З метою встановлення оптимального вмісту ВФТВ, глини та пегматиту визначали фазовий склад дослідних керамічних матеріалів з різною кількістю цих складових у масі. Рентгенограми зразків обох мас проілюстровані на рис. 3.

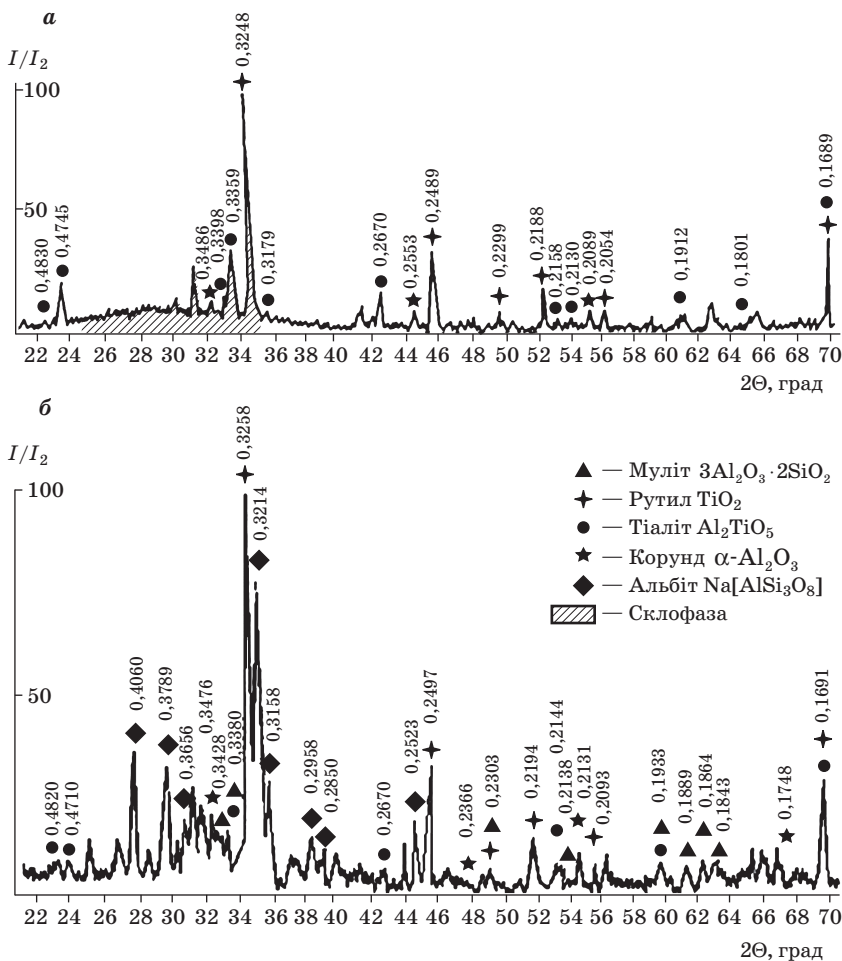


Рис. 3. Рентгенограми зразків, випалених за 1250 °С:  $X_1$  (а);  $X_{123}$  (б)

За результатами РФА (рис. 3) у фазовому складі керамічного матеріалу  $X_1$  наявні фази тіаліту, рутилу і корунду. Натомість кераміка, отримана на основі маси  $X_{123}$ , додатково містить муліт, що пояснюється підвищенням на 5 мас. % вмістом оксиду  $Al_2O_3$  при збереженні вмісту  $TiO_2$  на сталому рівні (29,7 мас. %). Рефлекси тіалітової фази на рентгенограмі зразка  $X_1$  є більш інтенсивними. Порівняльний аналіз інтенсивності рефлексів тіалітової та мулітової фаз дозволяє зробити висновок, що при надлишковому вмісті  $Al_2O_3$  синтез  $Al_2TiO_5$  дещо пригнічується за рахунок утворення  $Al_6Si_2O_{13}$ . Обидва матеріали містять певну кількість залишкових оксидів  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$ , які не вступають у реакції фазоутворення.

Мікροструктуру зразків оптимальних складів  $X_1$  та  $X_{123}$  досліджено із залученням скануючої електронної мікроскопії (рис. 4). SEM-знімки дозволили визначити, що зразок  $X_1$  характеризується наявністю закритих пор сферичної форми розміром до 55 мкм, які заповнені кристалічними новоутвореннями  $Al_2TiO_5$  призматичної форми розміром від 2 до 15 мкм.

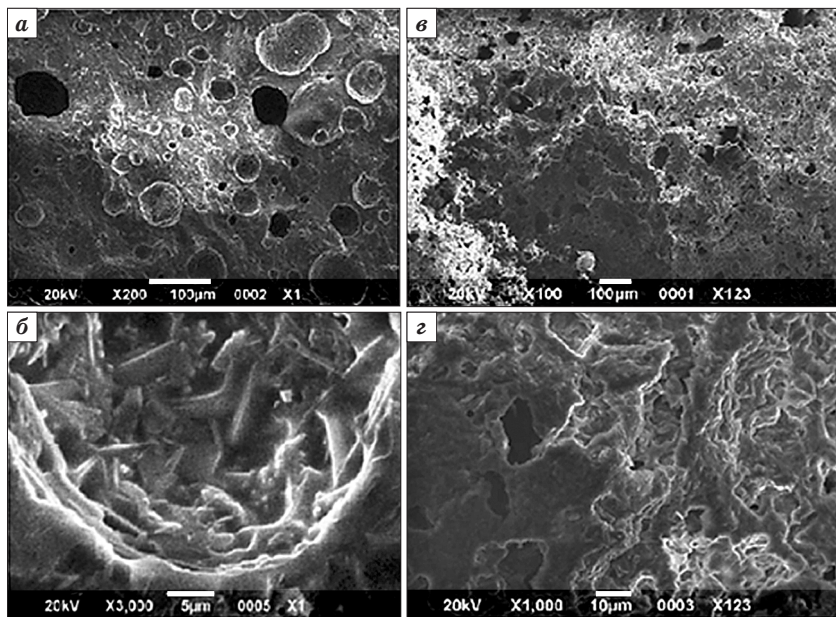


Рис. 4. Мікροструктура зразків:

$X_1$  ( $\times 200$ ) (а);  $X_1$  ( $\times 3000$ ) (б);  $X_{123}$  ( $\times 100$ ) (в);  $X_{123}$  ( $\times 1000$ ) (з)



Натомість у зразку  $X_{123}$  наявні пори неправильної форми, які сполучаються. Загальна поруватість матеріалу була розрахована з залученням прикладної програми *ImageJ* та сягає 50 %. Невідповідність значної пористості матеріалу ( $\Pi = 50\%$ ) значенням водопоглинання ( $W = 11,61\%$ ), імовірно, пояснюється осклуванням поверхні зразків, що впливає на проникну здатність рідини в товщу зразка. Той факт, що пори мають сполучну структуру, дозволяє припустити можливість розглядання отриманого матеріалу як основи для виготовлення керамічних фільтрів, які використовують для очищення агресивних рідин або газів. Однак використання матеріалу за таким призначенням вимагає додаткових досліджень, спрямованих на визначення проникності рідин або газів, а також додаткової механічної обробки керамічних фільтрів задля видалення поверхневого шару матеріалу.

## Висновки

Встановлено умови формування тіалітової та мулітової фаз у складі керамічних матеріалів, випалених за температури 1250 °С, що надає можливість спрямованого регулювання їх експлуатаційних властивостей за рахунок зміни співвідношення фазових складових. Підвищення вмісту тіалітової фази, що відрізняється низьким ТКЛР, надає матеріалу високої термічної стійкості; присутність муліту підвищує механічну міцність кераміки. Обидві фази надають кераміці високої стійкості до дії кислот та лугів, що дозволяє рекомендувати використання розроблених термічно і хімічно стійких матеріалів для виготовлення футеровочних елементів та деталей апаратури, що контактують з агресивними середовищами та піддаються різкій зміні температур.

За результатами випробувань отримана кераміка тіалітового та тіаліто-мулітового складу, яка характеризується високими показниками термічної і хімічної стійкості та механічної міцності. Необхідною умовою отримання щільноспеченої тіалітовмісної кераміки є наступний вміст компонентів сировинної суміші, мас. %: (ВФТВ + титанові білила) — 32 ÷ 37 (при співвідношенні 1 : 3,33); глина АТЗТ «Веско» Екстра — 25 ÷ 30; новогнатівський пегматит — 32 ÷ 37. Це дозволяє отримати матеріали з наступним комплексом властивостей:  $W = 0 \div 6\%$ ,  $\sigma_{gr} = 20 \div 22$  Н/мм<sup>2</sup>,  $\sigma_{cr} = 90 \div 100$  Н/мм<sup>2</sup>, КС  $\geq 99,32\%$ , ЛС = 99,99 %, ТС = 8 ÷ 9 циклів (при термоциклюванні від 20 до 350 °С). Для отримання муліто-тіалітової кераміки з поруватою

структурую оптимальним є вміст сировинних компонентів у межах, мас. %: (ВФТВ + титанові білила) — 36 ÷ 44 (при співвідношенні 1/1,45 відповідно); глина АТЗТ «Веско» Екстра — 19 ÷ 27; новогнатівський пегматит — 26 ÷ 34. Це забезпечує отримання керамічних матеріалів з такими властивостями:  $W = 10 \div 12 \%$ ,  $\sigma_{ар} = 24 \div 26 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\sigma_{ст} = 105 \div 110 \text{ Н/мм}^2$ ,  $КС = 99,99 \%$ ,  $ЛС = 99,99 \%$ ,  $ТС \geq 10$  циклів.

### Бібліографічний список

1. Исследование синтеза муллито-тиалитовых огнеупорных материалов / Е. В. Сорокина, Д. В. Прутцков, Л. В. Сорокина // *Металлургия*. 2011. Вып. 24. С. 91—97.

2. Керамические кордиеритсодержащие термостойкие материалы технического назначения / Подбологов К. Б., Волочко А. Т., Дятлова Е. М., Яшеня Д. Н. // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : VII Международная научно-техническая конференция, 19—21 сентября 2012 г., Минск : сборник материалов : в 3 кн. Кн. 1 : Конструкционные и функциональные материалы в современной технике, методы их получения. Материалы для микро- и нанoeлектроники*. Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2012. С. 248—259.

3. Тиалит / И. Ю. Прохоров // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2005. № 1. С. 20—28.

4. *Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы* / А. Т. Волочко, К. Б. Подбологов, Е. М. Дятлова. Минск : Белорусская наука, 2013. 387 с.

5. Совершенствование организационных, нормативно-правовых и экономических механизмов управления промышленными отходами / Д. В. Сталинский, Д. В. Касимов // *Экология и пром-сть*. 2015. № 2. С. 4—8.

6. Тетраедрация системы  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$  в интервале температур от 1263 К до 1659 К и ее значение для производства огнеупоров и функциональной керамики / М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 37—45.

7. *Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічних технологій тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* / В. І. Голеус, О. В. Карасик. Дніпропетровськ : Літограф, 2016. 160 с.

8. Оптимизация составов масс тиалитовой керамики низкотемпературного синтеза / М. Ю. Лисюткина // *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2016. № 22 (1194). (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). С. 122—125.

9. ГОСТ 473.1-10—81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Методы испытаний. Введ. 01.07.82. М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. 3 с. (Межгосударственный стандарт).

### References (transliterated)

1. Sorokina E. V., Pruttckov D. V., Sorokina L. V. Issledovanie sinteza mullitotialitovykh ogneupornykh materialov [Investigation of synthesis of mullite-tialite refractory materials]. *Metallurgiiia* [Metallurgy], 2011, iss. 24, pp. 91—97.

2. Podbolotov K. B., Volochko A. T., Diatlova E. M., Iashenia D. N. Keramicheskie kordieritsoderzhashchie termostoikiye materialy tekhnicheskogo naznacheniiia [Ceramic cordierite-containing heat-resistant materials for technical use]. *Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniia i obrabotki materialov. Sbornik materialov of VII Mezhduнародnaia nauchno-tekhnicheskaiia konferentsiia, 19—21 sentiabria 2012, Minsk. V 3 kn. Kn. 1: Konstruktsionnye i funktsionalnye materialy v sovremennoi tekhnike, metody ikh polucheniiia. Materialy dlia mikro- i nanoelektroniki* [Modern methods and technologies for the creation and processing of materials. Coll. Mater. of VII Intern. Sci. Techn. Conf., 19—21 Sept. 2012, Minsk: in 3 books. Book 1: Structural and functional materials in modern technology, methods for their production. Materials for micro- and nanoelectronics]. Minsk: FTI NAN Belarusi Publ., 2012, pp. 248—259.

3. Prokhorov I. Iu. Tialit. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 2005, no. 1, pp. 20—28.

4. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Diatlova E. M. *Ogneupornyye i tugoplavkie keramicheskie materialy* [Refractory and refractory ceramic materials]. Minsk: Belorusskaia nauka [Belarusian Science], 2013. 387 p.

5. Stalinskii D. V., Kasimov D. V. Sovershenstvovanie organizatsionnykh, normativno-pravovykh i ekonomicheskikh mekhanizmov upravleniia promyshlennymi otkhodami [Improvement of organizational, regulatory and economic and economic mechanisms of industrial waste management]. *Ekologiiia i prom-st* [Ecology and industry], 2015, no. 2, pp. 4—8.

6. Ryshchenko M. I., Pitak Ya. N., Fedorenko E. Yu., Lisiutkina M. Yu., Shevtsov A. V. Tetraedraticiia sistemy  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  v intervale temperatur ot 1263 K do 1659 K i ee znachenie dlia proizvodstva ogneuporov i funktsionalnoi keramiki [The tetrahedral of the  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  system in the temperature range from 1263 K to 1659 K and its value for the production of refractories and functional ceramics]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 37—45.

7. Goleus V. I., Karasyk O. V. *Matematychni modeliuvannia ta optymizatsiia ob'iektiv khimichnykh tekhnologii tuhoplavkykh nemetalevykh ta sylikatnykh materialiv* [Mathematical modeling and optimization of objects of chemical technologies of refractory non-metal and silicate materials]. Dnipropetrovsk: Lithograph Publ., 2016. 160 p.

8. Lisyutkina M. Yu. Optimizatciia sostavov mass tialitovoi keramiki nizkotemperaturnogo sinteza [Optimization of mass compositions of tialite ceramics of low-temperature synthesis]. *Visnyk NTU "KhPI" (Seriiia: Khimiiia, khimichna tekhnologiiia ta ekolohiia)* [Bull. NTU "KhPI" (Ser. Chemistry, Chemical Technology and Ecology)], 2016, no. 22 (1194), pp. 122—125.

9. GOST 473.1-10-81. *Izdeliia khimicheski stoikiie i termostoikiie keramicheskie. Metody ispytaniia* [Products chemically resistant and heat-resistant ceramic. Test methods]. *Mezhgosudarstvennyi standart* [Interstate Standard]. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov [IPK Publishing House of Standards], 2002, 3 p.

*М. А. Чайка, канд. техн. наук А. Г. Дорошенко,  
канд. техн. наук С. В. Пархоменко,  
К. Г. Чорноморець, канд. техн. наук П. В. Матейченко,  
д-р техн. наук Р. П. Явецький  
(Інститут монокристалів НАН України, м. Харків, Україна)*

## **Синтез оптичної кераміки $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$ для пасивних модуляторів добротності**

### **Вступ**

Оптична кераміка на основі YAG розглядається як перспективний матеріал для створення високолегованих оптичних матеріалів. Синтез кераміки відбувається відповідно до рівноважних діаграм стану відповідних бінарних та потрійних систем, у той час як при отриманні монокристалів суттєву роль відіграють нестационарні процеси на фронті кристалізації. Вибір  $YAG:Cr^{4+}$  як пасивний модулятор добротності обумовлено як хорошими термічними та оптичними властивостями матриці YAG [1], так і можливістю поєднання адсорбера в монолітній структурі з генеруючим середовищем, що базується на основі матриці  $Re:YAG$  [2].

Одним із важливих параметрів кераміки  $YAG:Cr,Mg$  як пасивного модулятора добротності є поглинання на довжині хвилі генерації лазера (1064 та 1030 для  $YAG:Nd$  та  $YAG:Yb$  відповідно), котра залежить від концентрації іонів  $Cr^{4+}$  в кисневому тетраедрі. Проте іони хрому входять у структуру гранату в зарядовому стані  $3+$  [3]. Для формування іонів  $Cr^{4+}$  необхідна наявність двовалентної домішки як компенсатора заряду, наприклад  $Ca^{2+}$  або  $Mg^{2+}$ .

На сьогодні існує багато робіт із синтезу високолегованої кераміки  $Re:YAG$  ( $Re = Nd, Yb$ ) [4–8]. Уперше оптична кераміка на основі матриці YAG була отримана А. Ікесуе 1995 року [4]. Авторами зазначено, що для отримання якісної кераміки  $YAG:Re$  важливим є використання спікальної добавки  $SiO_2$ . Проте у випадку синтезу кераміки  $YAG:Cr^{4+}$  наявність  $Si^{4+}$  є інгібітором перезарядки іонів  $Cr^{4+}$ , отже не може бути застосований як спікаюча добавка [9, 10].

На сьогодні отримання кераміки  $YAG:Cr^{4+}$  недостатньо висвітлено в літературі [9–14]. Першу спробу отримати кераміку  $YAG:Cr^{4+}$  було проведено ще 1996 року А. Ікесуе [11], але використання оксиду кремнію призвело до формування низької

концентрації іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . В подальшому лише декілька робіт повідомляють про синтез  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  з допуванням оксидом кальцію [12] або спільним допуванням оксидами кальцію та магнію [10, 13, 14]. Домішка оксиду магнію використовується як спікальна добавка при виробництві прозорої кераміки  $\text{YAG}:\text{Re}$  [5, 6, 15–16]. Автори Lu та ін. [15] повідомляють, що оксид магнію не тільки покращує швидкість ущільнення кераміки, зменшує температуру спікання, також  $\text{MgO}$  може бути застосований для контролю розмірів зерен [16]. Проте наряду з оксидом магнію є перспективним використання оксиду кальцію, котрий також виступає як компенсатор заряду іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . Тому метою даної роботи є встановлення закономірностей формування оптичної кераміки  $\text{YAG}:\text{Cr},\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$ ), перспективної для використання як пасивний модулятор добротності.

### Експериментальна частина

Як вихідну сировину використовували високочисті порошки оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,99\%$ , Baikowski,  $d = 0,15 \pm 0,3$  мкм),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,999\%$ , Alfa Aesar,  $d \leq 10$  мкм),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,97\%$ , Alfa Aesar,  $d \leq 0,1$  мкм),  $\text{CaO}$  (purity  $> 99,999\%$ , Sigma Aldrich,  $d < 0,1$  мкм). Наважки даних порошоків були взяті у розрахунку на стехіометрію  $\text{YAG}$ , концентрація  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  обчислювалася в розрахунку на заміщення іонів  $\text{Y}$  та наважка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на заміщення  $\text{Al}$  відповідно. Суміш порошоків оксидів гомогенізували в планетарному кульовому млині протягом 15 год. Отриману суспензію сушили та гранулювали шляхом протирання через сито. Пресування гранульованого порошку в таблетки проводили методом одновісного пресування під тиском  $250 \text{ Н/мм}^2$ . Спікання проводили за температур  $1750\text{—}1800^\circ\text{C}$  впродовж 10 год у вакуумі. Для перезарядки хрому в чотиривалентний стан після вакуумного спікання проводили окислювальний відпал в атмосфері повітря.

Для проведення оптичних досліджень поверхня кераміки була відполірована алмазною пастою із поступовим зменшенням розміру абразиву від 30 до 7 мкм. Після полірування кераміки мали форму дисків із діаметром 8 та товщиною 1,2 мм.

Спектри оптичного пропускання були отримані на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 в діапазоні довжин хвиль  $190\text{—}1100$  нм. Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури було здійснено за допомогою скануючого електронно-го мікроскопу (СЕМ) JEOL JSM-6390LV.

Для встановлення впливу функціональної добавки СаО на властивості кераміки YAG:Cr,Ca було проведено вакуумний синтез за температури 1750 °С протягом 10 год з постійною концентрацією Cr — 0,1 ат. % та концентрацією Са — 0,04; 0,16; 0,5 та 0,8 ат. %. Для зручності дану кераміку далі будемо позначати як Са(0,04), Са(0,16), Са(0,5) та Са(0,8) відповідно.

Для встановлення впливу функціональної добавки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на властивості кераміки YAG:Cr,Mg вакуумний синтез було проведено за температур 1750 та 1800 °С протягом 10 год. Кераміка YAG:Cr,Mg містила фіксовану концентрацію Mg (0,5 ат. %) при концентрації Cr (0,1; 0,5 та 1 ат. %), позначені як Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) відповідно.

## Результати та їх обговорення

### Дослідження властивостей кераміки YAG:Cr,Mg

#### Мікроструктура кераміки YAG:Cr,Mg

Для дослідження мікроструктури отриманих зразків було проведено термічне травлення поверхні за температури 1400 °С впродовж 15 год на повітрі для виявлення границь зерен. Типове СЕМ-зображення мікроструктури кераміки YAG:Cr,Mg наведено на рис. 1. Поверхня кераміки для всіх досліджуваних зразків не містила включень іншої фази.

Для кожного зразка було отримано близько 10 знімків для різних областей кераміки. Стандартне відхилення було розраховано з використанням *t*-критерію Стьюдента. В результаті обробки

СЕМ-зображень за допомогою лінійного методу [24] були обчислені середні розміри зерен кераміки відповідно до рівняння (1):

$$G = \frac{1,56L}{M_{ag}}, \quad (1)$$

де *G* — розмір зерна;  
*L* — довжина лінії, що перетинає зерно;  
*M<sub>ag</sub>* — збільшення.

На підставі статистичної обробки

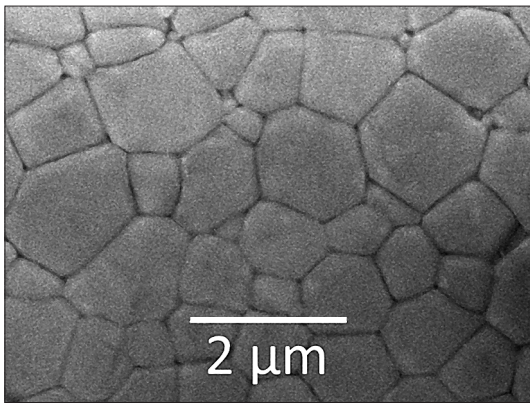


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні кераміки Cr(0,5) після термічного відпалу

результатів вимірювання розмірів зерен (для коректної статистичної обробки в розрахунках використовували розміри 200 зерен для кожного зразка) були побудовані розподіл зерен за розмірами та розрахований середній розмір зерен кераміки YAG:Cr,Mg (рис. 2). Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезовані за температури 1750 °С, мають середній розмір зерна (2,1 ± 0,1), (1,8 ± 0,1) та (2,2 ± 0,1) мкм відповідно. Збільшення температури вакуумного спікання до 1800 °С призводить до незначного зростання розміру зерна. Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезовані за температури 1800 °С, мають середній розмір зерна (2,3 ± 0,1), (2,1 ± 0,1) та (2,7 ± 0,1) мкм відповідно.

З літератури відомо [6], що оксид магнію є інгібітором росту зерна. У попередній роботі [18] було показано, що розподіл зерен за розмірами та середній розмір зерен для кераміки YAG:Mg (0,05, 0,15 та 0,5) не залежали від концентрації Mg та складали від 0,5 до 8 мкм, середній розмір зерен кераміки становив (3,2 ± 0,2) мкм. Відповідно до роботи [19] спільне допування Mg та Cr кристалу YAG:Cr,Mg призводить до підвищення концентрації Mg, з одночасним зменшенням концентрації Cr, в центрі кристалу.

Розмір зерен отриманої кераміки практично не залежить від концентрації Cr<sup>3+</sup>, внаслідок високої розчинності останніх у матриці YAG, близько 25 % [20]. Незначні відмінності в середньому розмірі зерна можна пояснити впливом зміни концентрації Cr на розподіл іонів Mg<sup>2+</sup> в об'ємі зерна, відповідно до роботи [19].

### *Оптичні властивості кераміки YAG:Cr,Mg*

Дослідження оптичних властивостей кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температури 1750 °С, показали, що коефіцієнт лінійного пропускання на довжині хвилі 1030 нм не перевищував 40 % до окислювального відпалу (рис. 3). Після окислювального відпалу прозорість кераміки зменшилася внаслідок появи додаткових смуг поглинання, які відповідають іонам Cr<sup>4+</sup>.

Одним із важливих критеріїв кераміки YAG:Cr,Mg як пасивного модулятора добротності є низькі втрати світла за рахунок

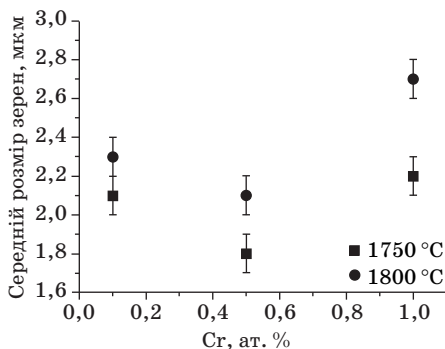


Рис. 2. Середній розмір зерен кераміки YAG:Cr,Mg

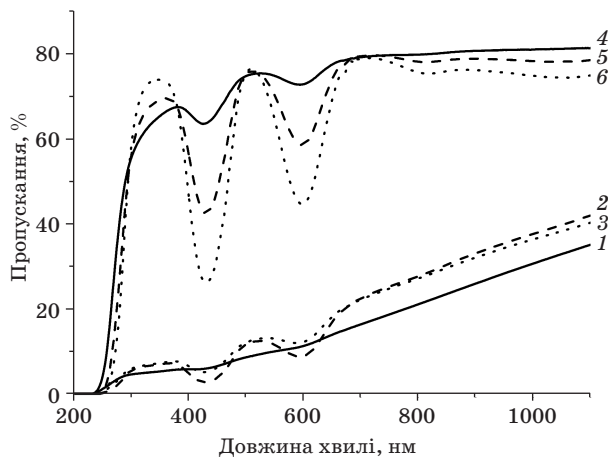


Рис. 3. Спектри пропускання кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температур 1750 і 1800 °С: 1 — Cr(0,1), 1750 °С; 2 — Cr(0,5), 1750 °С; 3 — Cr(1), 1750 °С; 4 — Cr(0,1), 1800 °С; 5 — Cr(0,5), 1800 °С; 6 — Cr(1), 1800 °С

розсіяння. Кераміка YAG:Cr,Mg, що отримана за температури синтезу 1750 °С, характеризується невисокою прозорістю, нижче 40%. У роботі [6] досліджено вплив температури на процес спікання кераміки YAG:Nd, з використанням SiO<sub>2</sub> та MgO як спікальної добавки, концентрація останнього складала 0,5 ат. %. Показано, що збільшення температури вакуумного спікання від 1720 до 1780 °С призводить до значного підвищення прозорості кераміки, що збігається з результатом, викладеним у цій статті. Підвищення температури спікання від 1750 до 1800 °С спричиняє підвищення прозорості кераміки від 40 до 81%. Збільшення температури вакуумного спікання призводить до підвищення ефективних коефіцієнтів дифузії, як наслідок — покращення процесу видалення залишкової пористості.

Спектри лінійного пропускання керамік YAG:Cr,Mg, синтезованих за температури 1800 °С протягом 10 год, подано на рис. 3. Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) демонструють наявність смуг поглинання на довжині хвилі 820 та 1040 нм, що відповідають за поглинання іонів Cr<sup>2+</sup> [21] та Cr<sup>4+</sup> [22] відповідно. Згідно з літературними даними, під час вакуумного спікання у кераміці YAG:Cr формуються лише іони Cr<sup>4+</sup>. У нашому випадку стабілізація зарядового стану іонів Cr<sup>4+</sup> відбувається за рахунок формування комплексу [Cr<sup>4+</sup>...Me<sup>2+</sup>] [3, 22].

Відповідно до роботи [23] втрати на розсіянні світла в кераміці прямо пропорційні пористості зразків. Тому для визначен-



ня оптичної якості зразків було досліджено пористість кераміки методом оптичної мікроскопії, більш детально описаним у роботі [23]. Пористість зразків розрахована шляхом співвідношення суми об'ємів усіх пор та об'єму досліджуваної частини. Для кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) пористість склала  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  та  $10^{-3}$  об. %, що свідчить про високу оптичну якість отриманих зразків.

Близька пористість отриманих зразків говорить про хорошу оптичну якість отриманих зразків. Отже падіння прозорості кераміки YAG:Cr,Mg обумовлене формуванням іонів  $\text{Cr}^{2+}$  та  $\text{Cr}^{4+}$ , концентрація котрих зростає зі збільшенням загальної концентрації Cr.

### *Перезарядження іонів $\text{Cr}^{4+}$ в кераміці YAG:Cr,Mg*

Схематично формулу гранату можна записати у вигляді  $[\text{C}_3][\text{A}_2][\text{D}_3]\text{O}_{12}$ , де C, A та D позначають катіонні позиції додекаедричну, октаедричну та тетраедричну відповідно. Позиції D та A займають іони Al, позицію C — іони Y. Під час вакуумного спікання хром входить в решітку гранату в тривалентному стані, заміщуючи Al (іонний радіус 0,053 нм [24]) в C позиції. Іони  $\text{Cr}^{3+}$  (0,062 нм [24]) занадто великі для заміщення Al в D позиції (0,039 нм [24]). Проте іони  $\text{Cr}^{4+}$  можуть займати як октаедричну (0,058 нм [24]), так і D тетраедричну позицію (0,044 нм [24]).

Для використання кераміки YAG:Cr,Mg як пасивний модулятор добротності потрібно отримати необхідне значення поглинання на довжині хвилі генерації лазера — 1030 або 1064 нм для YAG:Yb та YAG:Nd відповідно. За поглинання в даній частині спектру відповідають іони  $\text{Cr}_D^{4+}$ . Процес формування іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$  в матриці YAG проходить у два етапи: перезарядження іонів у зарядовий стан 4+ (формування) та дифузія іонів з кисневого октаедру в тетраedr. Отже, для отримання високої концентрації іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$  необхідно підвищити як ефективність перезарядки іонів у зарядовий стан 4+, так і збільшити частку іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$ .

Відповідно до літературних даних [22] різниця між спектром поглинання після та до окислювального відпалу відповідає за поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . Після вакуумного спікання за температури 1750 °C отримані зразки не містили іонів хрому в чотиривалентному стані. Для проведення перезарядки  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  проведено окислювальний відпал на повітрі за температури 1400 °C протягом 15 год. Різницю між спектром поглинання кераміки Cr(0,1), Cr(0,5), Cr(1) після та до окислювального відпалу, що відповідає за поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  [25], зображено на рис. 4.

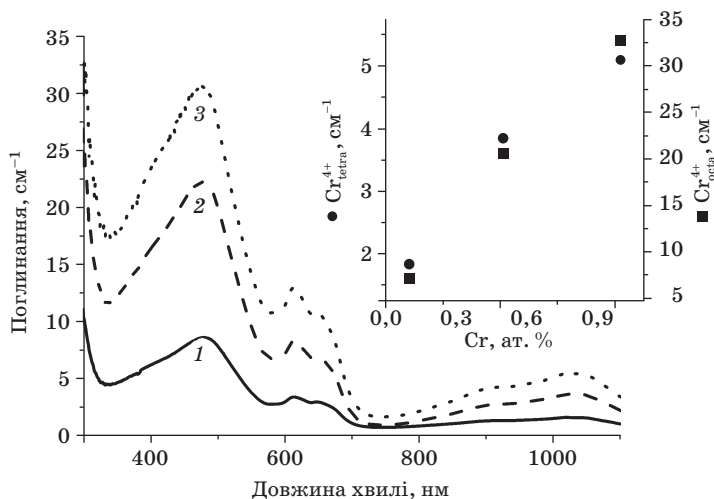


Рис. 4. Різниця між спектром поглинання кераміки після та до окислювального відпалу та синтезу за температури 1750 °С: 1 — Cr(0,1); 2 — Cr(0,5); 3 — Cr(1). Вставка показує залежність поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 та 1030 нм від концентрації Cr

Дані спектри показують, що підвищення концентрації Cr в початковій суміші порошків призводить до підвищення поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> в окислених зразках. Отримані значення поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на  $\lambda = 1030$  нм, яке обумовлене іонами Cr<sub>D</sub><sup>4+</sup>, для зразків Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) складає 1,8; 4,0 та 5,4 см<sup>-1</sup> відповідно, та поглинання на  $\lambda = 470$  нм, яке обумовлене іонами Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup>, становить 8,3; 21 та 30 см<sup>-1</sup> відповідно.

З даних (рис. 5) видно, що концентрація іонів Cr<sub>D</sub><sup>4+</sup> для кераміки, синтезованої за температури 1800 °С, сформованих в результаті окислювального відпалу, не змінюється зі зміною концентрації іонів Cr<sup>3+</sup> до окислювального відпалу, на відміну від іонів Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup>, концентрація яких падає зі зростанням концентрації Cr. Отримані значення поглинання іонів Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 нм для зразків Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) становить 9,8; 8,4 та 7,1 см<sup>-1</sup> відповідно.

Спектр поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> у матриці YAG можна розкласти на 9 смуг поглинання (смуга на 1120 нм є неінтенсивною, тому нею можна знехтувати). Для виділення даних смуг використано логнормальну функцію [26]. Для прикладу представлено розкладений спектр поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> у кераміці Cr(1) (рис. 6) та параметри смуг поглинання (табл. 1).

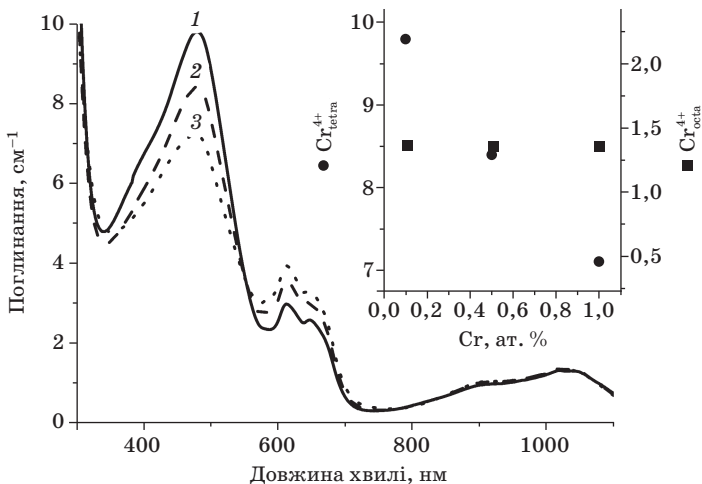


Рис. 5. Різниця між спектром поглинання кераміки після та до окислювального відпаду та синтезу за температури 1800 °С: 1 — Cr(0,1); 2 — Cr(0,5); 3 — Cr(1). Вставка показує залежність поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 та 1030 нм від концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>

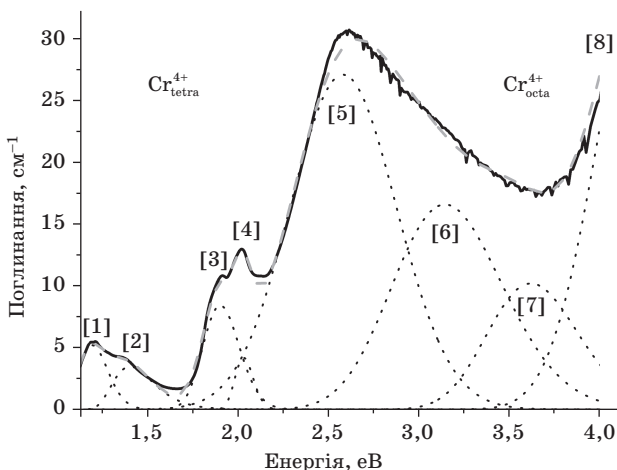


Рис. 6. Різниця між спектром поглинання кераміки Cr(1), синтезованої за температури 1750 °С, та після окислювального відпаду за температури 1400 °С протягом 15 год, розкладена на 8 смуг поглинання. Пунктирна лінія позначає інтегральну криву

Відповідно до роботи [27] концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> можна обчислити за допомогою формули Смакули—Декстера (2):

$$N_0 = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{H}{f_0} \Delta v_{FWHM}, \quad (2)$$

де  $N_0$  — концентрація центрів поглинання,  $n$  — коефіцієнт заломлення на довжині хвилі поглинання максимуму смуги,  $f_0$  — сила осцилятора (взято з літератури [22]),  $\Delta v_{FWHM}$  — ширина на половині висоти,  $H$  — інтенсивність поглинання смуги. Останні два параметри взято зі смуг 1 та 5 (табл. 1) для іонів  $\text{Cr}^{4+}$  в D та A позиції відповідно. Згідно з формулою Смакули—Декстера (2) розраховано концентрацію іонів  $\text{Cr}^{4+}$ , отримані дані наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Характеристика смуг поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  в кераміці Cr(1), синтезованої за температури 1750 °C, після окислювального відпалу за температури 1400 °C протягом 15 год

№	Вузол	$\nu_p$ , нм	$\lambda_p$ , еВ	$\Delta v_{FWHM}$ , еВ	$H$ , еВ
1	D		1,197	0,2	5,2
2	D	882	1,406	0,27	3,5
3	D	649	1,91	0,25	8,8
4	D	607	2,04	0,12	4,0
5	A	482	2,57	0,69	27,6
6	A	393	3,15	0,72	16,4
7	A	344	3,6	0,59	9,7
8	A	283	4,3	0,71	36,6

Умовні позначення:  $\nu_p$  та  $\lambda_p$  — центр смуги поглинання,  $\Delta v_{FWHM}$  — ширина на половині висоти.

Таблиця 2

Параметри кераміки YAG:Cr,Mg після окислювального відпалу за температури 1400 °C протягом 15 год

Зразок	Параметри $\text{Cr}_D^{4+}$		Параметри $\text{Cr}_A^{4+}$		$T$	$\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ , %
	$H$ , $\text{cm}^{-1}$	$N_0 \cdot 10^{18}$ , $\text{cm}^{-3}$	$H$ , $\text{cm}^{-1}$	$N_0 \cdot 10^{18}$ , $\text{cm}^{-3}$		
Cr(0,1)	1,8	0,8	8,3	1,4	1750	9,8
Cr(0,5)	4	1,8	21	3,6	1750	4,7
Cr(1)	5,4	2,5	30	5,1	1750	3,2
Cr(0,1)	1,4	0,7	9,8	1,7	1800	10,1
Cr(0,5)	1,4	0,7	8,4	1,4	1800	1,8
Cr(1)	1,4	0,7	7,1	1,2	1800	0,8

Умовні позначення:  $T$  — температура синтезу,  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  — частка іонів  $\text{Cr}^{4+}$ .

Варто зазначити, що для кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температури 1800 °С, наведені концентрації іонів Cr<sup>4+</sup>, утворених під час окислювального відпалу, реальна концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> є вищою. Концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> після вакуумного спікання важко оцінити, тому що початковий спектр кераміки без смуг поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> є невідомим, проте на базі даних по пористості можна привести приблизну оцінку. Концентрація іонів до окислювального відпалу для кераміки Cr(0,5) та Cr(1) складає 5—15 % та 15—25 % відповідно від величини, наведеної в табл. 2.

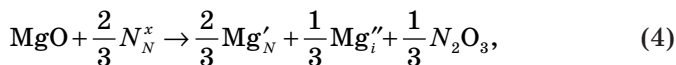
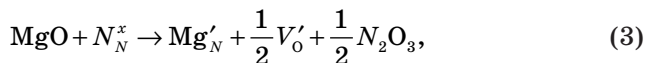
Дослідження впливу концентрації Cr на ефективність перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> та концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> проводили на модельних складах кераміки YAG:Cr,Mg з концентрацією іонів Mg<sup>2+</sup> 0,5 ат. % та різною концентрацією Cr — 0,1; 0,5 та 1 ат. %. Синтез кераміки проводили за двох різних температур: 1750 та 1800 °С.

Кераміка YAG:Cr,Mg, синтезована за температури 1750 °С, демонструє падіння ефективності перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> зі збільшенням концентрації Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у вихідних порошках з 9,8 до 3,2 % для кераміки Cr(0,1) та Cr(1) відповідно (табл. 2). Проте, незважаючи на зниження ефективності перезарядки, залежність концентрації іонів Cr<sup>4+</sup> від початкової концентрації Cr<sup>3+</sup> у кераміці після вакуумного спікання демонструє зворотну залежність внаслідок підвищення початкової концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>. Підвищення концентрації іонів Cr<sup>4+</sup> для керамік Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезованих за температури 1750 °С, відбувається внаслідок підвищення ймовірності формування пари [Cr<sup>4+</sup>...Mg<sup>2+</sup>] зі збільшенням концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>.

У випадку кераміки, синтезованої за температури 1800 °С, концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> практично не залежала від концентрації іонів Cr<sup>3+</sup> до окислювального відпалу. У випадку кераміки Cr(0,1) концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> практично не залежала від температури вакуумного спікання. Проте у випадку кераміки Cr(0,5) та Cr(1) підвищення температури вакуумного спікання до 1800 °С призводить до падіння ефективності перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup>. Однією з можливих причин падіння ефективності перезарядження Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> є недостатня концентрація іонів Mg<sup>2+</sup>, здатних перезарядити іони Cr<sup>3+</sup>, в об'ємі кераміки, синтезованої за температури 1800 °С.

Розчинення іонів Mg<sup>2+</sup> в матриці YAG вимагає формування дефекту структури для компенсації різниці заряду іонів Mg<sup>2+</sup> та катіонів Y<sup>3+</sup>. Відповідно до роботи [28] зарядовий стан іонів

$Mg^{2+}$  в решітці гранату може бути стабілізований за рахунок кисневої вакансії (3) або за рахунок міжвузлових іонів  $Mg^{2+}$  (4):



де  $N$  та  $V$  позначають катіону позицію та кисневу вакансію відповідно.

Згідно з літературними даними [3, 9, 19, 22], формування іонів  $Cr^{4+}$  відбувається внаслідок анігіляції кисню та відповідної вакансії з утворенням пари  $[Cr^{4+} \dots Mg^{2+}]$ . Отже іони  $Mg^{2+}$ , компенсовані міжвузловим механізмом (4), не беруть участі у формуванні іонів  $Cr^{4+}$ . Підвищення температури вакуумного спікання збільшує ймовірність виходу атома в міжвузловий простір [27], як наслідок кераміка  $YAG:Cr, Mg$ , синтезована за температури  $1800^\circ C$ , має вищу концентрацію іонів  $Mg$ , компенсованих за рахунок формування міжвузлового атома, порівняно з керамікою, синтезованою за температури  $1750^\circ C$ . Як наслідок, підвищення концентрації іонів  $Cr^{3+}$  до окислювального відпалу не призводить до підвищення концентрації іонів  $Cr^{4+}$  через недостатню кількість іонів  $Mg^{2+}$ , компенсованих кисневою вакансією (3).

### *Дослідження властивостей кераміки $YAG:Cr, Ca$*

#### *Мікроструктура кераміки $YAG:Cr, Ca$*

Для аналізу мікроструктури зразків кераміки проведено термічний відпал таблеток у атмосфері повітря, після чого зразки були досліджені за допомогою СЕМ. На поверхні зразків кераміки  $Ca(0,8)$ ,  $Ca(0,5)$  та  $Ca(0,04)$  присутності інших фаз виявлено не було. Дослідження мікроструктури показали, що для зразків  $Ca(0,8)$ ,  $Ca(0,5)$ ,  $Ca(0,16)$  та  $Ca(0,04)$  середній розмір зерна склав  $(0,81 \pm 0,09)$ ,  $(0,99 \pm 0,08)$ ,  $(1,27 \pm 0,08)$  та  $(0,99 \pm 0,06)$  мкм відповідно (рис. 7).

Середній розмір зерна кераміки залежить від температури вакуумного синтезу та якості границь зерна. Для синтезу даних зразків використано ідентичні порошки та одночасне спікання, єдиною відмінністю є концентрація добавки  $CaO$ . Концентрацію  $Ca$  змінювали в діапазоні  $0,8—0,04$  ат. % по відношенню до  $Y$ . Така незначна зміна концентрації  $CaO$  не має значного впливу на взаємодію з  $Y_2O_3$  [29] та  $Al_2O_3$  [30]. Проте у випадку взаємодії  $Cr_2O_3$  та  $CaO$  [31—33] ця зміна є досить значною.

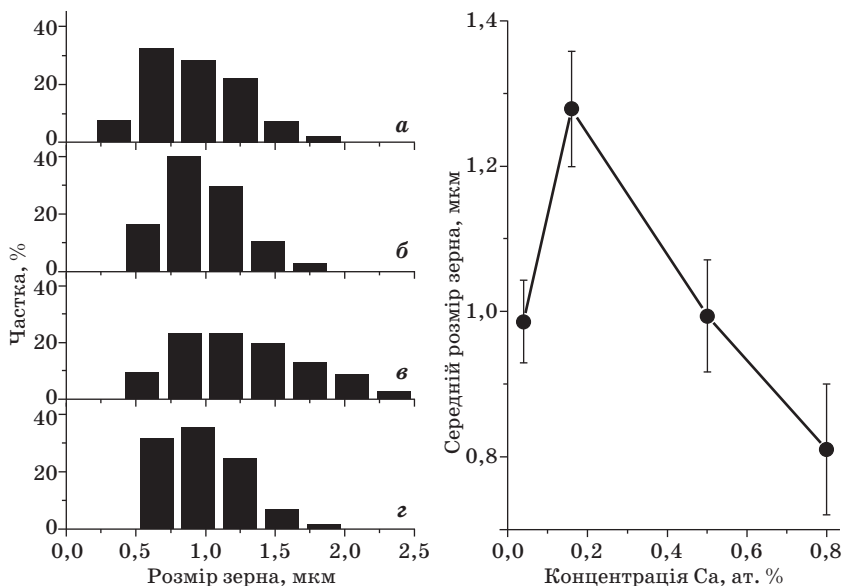


Рис. 7. Середній розмір зерна кераміки після термічного відпалу: Ca(0,8) (а); Ca(0,5) (б); Ca(0,16) (в); Ca(0,04) (г)

Відповідно до фазової діаграми системи  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  у зразку Ca(0,16), на відміну від інших концентрацій Ca, вже за температури 1020 °С може сформуватись рідка фаза. На нашу думку, наявність рідкої фази призводить до підвищення швидкості росту зерен та збільшення середнього розміру зерна.

#### Оптичні властивості кераміки YAG:Cr,Ca

Спектри оптичного пропускання кераміки YAG:Cr,Ca (рис. 8) демонструють наявність смуг поглинання, що відповідають за  $\text{Cr}^{3+}$ , смуг поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  не було виявлено. Коефіцієнт лінійного пропускання на довжині хвилі 1064 нм для зразків Ca(0,8), Ca(0,5), Ca(0,16) та Ca(0,04) склав 73, 80, 0 та 43 % при товщині таблетки 0,12 см. Кераміка Ca(0,5) мала найкращі оптичні характеристики, в той час як кераміка Ca(0,16) виявилась повністю непрозорою. Головною причиною непрозорості кераміки Ca(0,16) є висока концентрація пор (рис. 9).

#### Перезарядження іонів $\text{Cr}^{4+}$ в кераміці YAG:Cr,Ca

Для дослідження залежності концентрації  $\text{Cr}^{4+}$  від концентрації Ca використано зразки кераміки YAG:Cr,Ca: Ca(0,8),

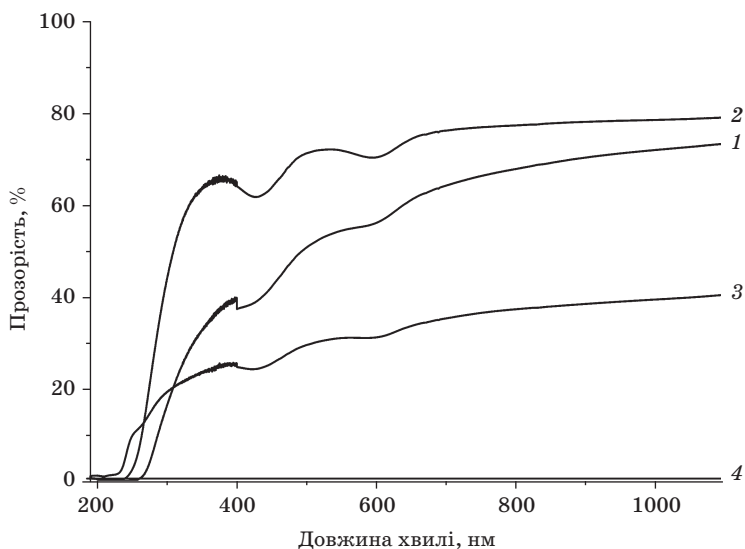


Рис. 8. Спектри пропускання кераміки:  
1 — Ca(0,8); 2 — Ca(0,5); 3 — Ca(0,04); 4 — Ca(0,16)

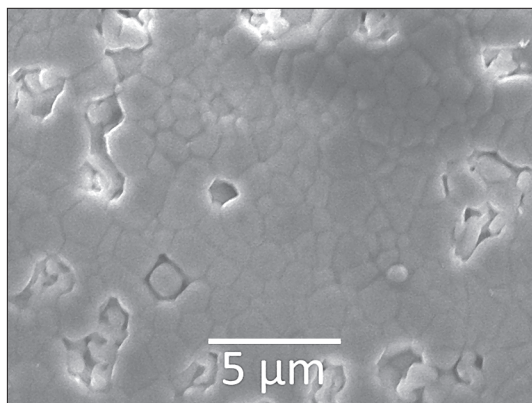


Рис. 9. СЕМ-зображення кераміки Ca(0,16)

Ca(0,5), Ca(0,04). Для перезарядки хрому в чотиривалентний стан проведено окислювальний відпал цих зразків на повітрі за температури 1450 °C протягом 20 год. Різниця між спектрами поглинання після вакуумного спікання та окислювального відпалу відповідає за поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> (рис. 10).

Згідно з формулою Смакули—Декстера (2) розраховано концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> для кераміки YAG:Cr,Ca, отримані дані наведено в табл. 3.

З отриманих даних видно, що кераміка Ca(0,5) має найбільше значення поглинання на довжині хвилі 1030 nm, що відповідає іонам Cr<sup>4+</sup> в тетраедричному положенні.



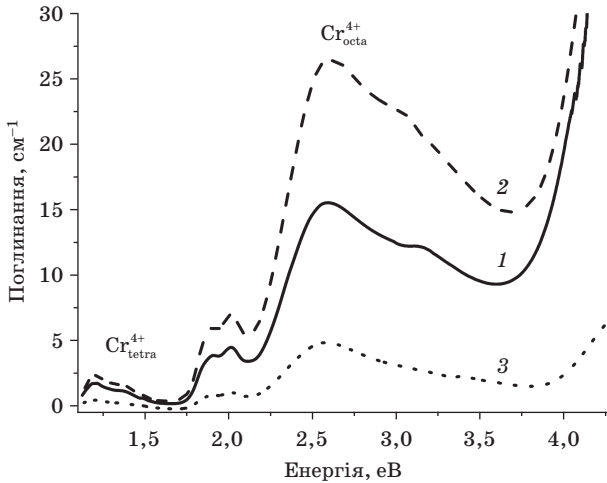


Рис. 10. Різниця між спектрами поглинання кераміки після окислювального відпалу та вакуумного спікання: 1 — Ca(0,8); 2 — Ca(0,5); 3 — Ca(0,04)

Таблиця 3

Параметри кераміки YAG:Cr,Ca після окислювального відпалу за температури 1400 °С протягом 15 год

Зразок	Параметри Cr <sub>D</sub> <sup>4+</sup>		Параметри Cr <sub>A</sub> <sup>4+</sup>		T	Cr <sup>4+</sup> /Cr <sup>3+</sup> , %
	H, см <sup>-1</sup>	N <sub>0</sub> · 10 <sup>18</sup> , см <sup>-3</sup>	H, см <sup>-1</sup>	N <sub>0</sub> · 10 <sup>18</sup> , см <sup>-3</sup>		
Ca(0,8)	1,7	0,9	8,3	1,9	1750	12,2
Ca(0,5)	2,4	1,3	21	3,2	1750	19,6
Ca(0,04)	0,4	0,2	30	0,6	1750	3,5

## Висновки

Оптичну кераміку Me<sup>2+</sup>,Cr<sup>4+</sup>:YAG (Me = Ca, Mg) синтезовано методом твердофазного реакційного спікання у вакуумі. Досліджено вплив концентрації іонів хрому на структурно-фазовий стан та оптичні властивості кераміки Mg<sup>2+</sup>,Cr<sup>4+</sup>:YAG. Оптимізовано концентрацію хрому, котра дозволяє отримати кераміку Mg<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>:YAG із оптичним пропусканням близько 81 % на λ = 1064 нм. Оптимізовано концентрацію кальцію, яка дозволяє отримати кераміку Ca<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>:YAG із оптичним пропусканням близько 80 % на λ = 1064 нм.

## Бібліографічний список References

1. Yankov P. Cr<sup>4+</sup>:YAG Q-switching of Nd: host laser oscillators. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994, vol. 27, no. 6, pp. 1118—1120.
2. Buryy O. A., Ubizskii S. B., Melnyk S. S., Matkovskii A. O. The Q-switched Nd<sup>3+</sup>:YAG and Yb<sup>3+</sup>:YAG microchip lasers optimization and comparative analysis. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics.* 2004, vol. 78, iss. 3—4, pp. 291—297.
3. Sugimoto A., Nobe Y., Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr,Ca:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J. Cryst. Growth.* 1994, vol. 140, no. 3—4, pp. 349—354.
4. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, vol. 78, no. 4, pp. 1033—1040.
5. Lu Z., Lu T., Wei N., Qi J., Guan Y., Chen X., Wu H., Zhao Y., Zhang W., Ma B. Effect of air annealing on the color center in Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics with MgO as sintering additive. *Opt. Mater.* 2015, vol. 47, pp. 292—296.
6. Yang H., Qin X., Zhang J., Wang S., Ma J., Wang L., Zhang Q. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives. *J. Alloys Compd.* 2011, vol. 509, iss. 17, pp. 5274—5279.
7. Yavetskiy R. P., Baumer V. N., Doroshenko A. G., Kopylov Yu. L., Kosyanov D. Yu., Kravchenko V. B., Parkhomenko S. V., Tolmachev A. V. Phase formation and densification peculiarities of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Nd<sup>3+</sup> during reactive sintering. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 401, pp. 839—843.
8. Baumer, V. N., Doroshenko A. G., Kosyanov D. Yu., Parkhomenko S. V., Tolmachev A. V., Voznyy V. L., Yavetskiy R. P. Fabrication and characterization of 1—4 at. % Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by solid-state reactive sintering. *Proc. Int. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engineering — fabrication, properties and applications (OMEE-2014) (26—30 May 2014, Lviv, Ukraine)*. Lviv : Publishing House of Lviv Polytechnic, 2014, pp. 129—130.
9. Chaika M. A., Vovk O. M., Safronova N. A., Parkhomenko S. V., Doroshenko A. G., Tolmachev A. V. Mutual influence of additives of Ca and Si on properties of Cr-doped YAG ceramics. *Funct. Mater.* 2016, vol. 23, no. 3, pp. 398—403.
10. Zhou T., Zhang L., Yang H., Qiao X., Liu P., Tang D., Zhang J. Effects of sintering aids on the transparency and conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ions in Cr:YAG transparent ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015, vol. 98, no. 8, pp. 2459—2464.
11. Ikesue A., Yoshida K., Kamata K. Transparent Cr<sup>4+</sup>-Doped YAG Ceramics for Tunable Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, vol. 79, no. 2, pp. 507—509.
12. Yagi H., Takaichi K., Ueda K.-I., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Influence of annealing conditions on the optical properties of chromium-doped ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Opt. Mater.* 2006, vol. 29, no. 4, pp. 392—396.
13. Zhou T., Zhang L., Zhang J., Hao Ya., Peng L., Yuanzhi C., Xuebin Q., Dingyuan T. Improved conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ions in Cr:YAG transparent ceramics by optimization the particle sizes of sintering aids. *Opt. Mater.* 2015, vol. 50, Part A, pp. 11—14.
14. Zhou T., Zhang L., Li Z., Wei S., Wu J., Wang L., Yang H., Fu Z., Chen H., Wong C., Zhang Q. Enhanced conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ion in Cr:YAG transparent ceramic by optimizing the annealing process and doping concentration. *J. Alloys Compd.* 2017, vol. 703, pp. 34—39.
15. Lu Z, Lu T, Wei N, Ma B., Zhang W., Li F., Guan Yo. Novel phenomenon on valence unvariation of doping ion in Yb:YAG transparent ceramics using MgO additives. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013, vol. 28, no. 2, pp. 320—324.

16. Li Y., Zhou S., Lin H., Hou X., Li W., Teng H., Jia T. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids. *J. Alloys Compd.* 2010, vol. 502, iss. 1, pp. 225—230.
17. Yagi H., Yanagitani T., Numazawa T., Ueda K. The physical properties of transparent  $Y_3Al_5O_{12}$ : elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature. *Ceram. Int.* 2007, vol. 33, iss. 5, pp. 711—714.
18. Chaika M. A., Vovk O. M., Doroshenko A. G., Klochkov V. K., Mateychenko P. V., Parkhomenko S. V., Fedorov O. G. Influence of Ca and Mg doping on microstructure and optical properties of YAG ceramics. *Funct. Mater.* 2017, vol. 24, no. 2, pp. 237—243.
19. Tsai C. N., Huang K.-Y., Tsai H.-J., Tsai H.-J., Chen J.-C., Lin Ye.-S., Huang S.-L., Lin Ye.-S. Distribution of oxidation states of Cr ions in Ca or Ca/Mg co-doped Cr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal fibers with nitrogen or oxygen annealing environments. *J. Cryst. Growth.* 2008, vol. 310, iss. 11, pp. 2774—2779.
20. Shen Z., Ekstrand A., Nygren M. Oxide/oxide composites in the system Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, vol. 20, iss. 5, pp. 625—630.
21. Kvapil S., Kvapil J., Manek B., Perner B., Sevastyanov B. K., Orekhova V. P. Colour centre in YAG:Cr<sup>3+</sup> crystals. *Cryst. Res. Technol.* 1982, vol. 17, iss. 2, pp. 225—229.
22. Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z. Dynamics of chromium ion valence transformations in Cr,Ca:YAG crystals used as laser gain and passive Q-switching media. *Opt. Mater.* 2003, vol. 24, iss. 1—2, pp. 333—344.
23. Vorona I. O., Yavetskiy R. P., Shpilinskaya O. L., Kosyanov D. Yu., Doroshenko A. G., Parkhomenko S. V., Lopin A. V., Tolmachev A. V. The effect of residual porosity on the optical properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd<sup>3+</sup> laser ceramics. *Technical Physics Letters.* 2015, vol. 41, no. 5, pp. 496—499.
24. Shannon R. T., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969, vol. 25B, no. 5, pp. 925—946.
25. Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z. Passive Q-switching in Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG monolithic microchip laser. *Opt. Mater.* 2003, vol. 24, iss. 1—2, pp. 393—399.
26. Metzler C. M., Metzler D. E. Quantitative description of absorption spectra of a pyridoxal phosphate-dependent enzyme using lognormal distribution curves. *Anal. Biochem.* 1987, vol. 166, iss. 2, pp. 313—327.
27. Mrowec S. *Defects and diffusion in solids: an introduction.* Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1980. 466 p.
28. Kuklja M. M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000, vol. 12, no. 13, pp. 2953—2967.
29. Jin Z., Du Y. Thermodynamic calculation of the ZrO<sub>2</sub>—YO<sub>1.5</sub>—CaO phase diagram. *Calphad.* 1992, vol. 16, iss. 4, pp. 355—362.
30. Pytel K. A., Ciembronowicz E. M. Determination of the liquidus curves for high-melting oxide binaries of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and SiO<sub>2</sub> by means of thermochemical data using the regular and subregular solution models. *Metallurgy and Foundry Engineering.* 1999, vol. 25, no. 2, pp. 93—103.
31. Ford W. F., Rees W. J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. I: Partial investigation of the CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1948, vol. 47, no. 6, pp. 207—231.
32. Ford W. F., Rees W. J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. II: Further Experiments. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1949, vol. 48, no. 8, pp. 291—312.
33. Ford W. F., White J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. III: CaO—CrO<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary and the MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO—MgO binary systems. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1949, vol. 48, no. 11, pp. 417—428.

*Д. О. Федоренко, д-р техн. наук В. О. Федорович,  
д-р техн. наук О. Ю. Федоренко, канд. техн. наук К. Б. Дайнеко  
(НТУ Харківський політехнічний інститут),  
м. Харків, Україна)*

## **Керамоматричні композиційні матеріали для виготовлення алмазно-абразивного інструменту**

### **Вступ**

Сучасний рівень науки і техніки потребує підвищення вимог до якості надточної обробки поверхонь деталей, що обумовлює необхідність удосконалення та створення нових високопродуктивних інструментів для потреб підприємств машинобудівного, військово-промислового, сільськогосподарського та гірничовидобувного комплексів. Алмазне шліфування є найбільш високопродуктивним способом обробки деталей з металів, твердих сплавів і надтвердих неметалічних матеріалів. Незважаючи на численні дослідження в області його удосконалення, питання підвищення продуктивності та ресурсності алмазно-абразивного інструменту (ААІ) залишається відкритим [1, 2]. Одним із перспективних напрямків підвищення ефективності алмазно-абразивної обробки є використання алмазних кругів на керамічних зв'язках, які, порівняно з металевими або полімерними зв'язками, підвищують твердість алмазозносного шару, збільшують припустиму температуру абразивної обробки та забезпечують високу точність обробки деталей з інструментальних металів і сплавів, а також важкооброблювальних композиційних, в т. ч. гібридних матеріалів, кераміки, ситалів, скла тощо [3, 4].

Як відомо, при експлуатації ААІ відбувається зниження їх ріжучої здатності через утворення зон зносу на зернах, а також «засалювання» робочої зони частинками матеріалу, в результаті чого ефективність шліфування різко знижується. У зв'язку з цим останнім часом спостерігається збільшення частки алмазного інструменту на керамічних зв'язках, що пов'язано з їх перевагами: високою продуктивністю обробки, температуростійкістю, здатністю до самозагострення і підвищеним терміном експлуатації. Аналіз інформаційних потоків в області створення алмазних кругів показав, що за останнє десятиліття кількість

праць, присвячених алмазним кругам, збільшилася більш ніж в 2,5 раза. При цьому частка публікацій, які стосуються кругів на керамічній зв'язці, становить всього 8 %.

Головний недолік існуючих керамічних зв'язок для ААІ пов'язаний з високою температурою спікання таких керамоматричних композитів (понад 800 °С). Тому відомі типові керамічні зв'язки застосовують переважно для виготовлення шліфувально-го інструменту з температуростійких абразивів (кубоніту або корунду) [4, 5]. Спікання алмазовмісних композитів в таких умовах викликає передчасне руйнування зерен внаслідок виникнення в них напруг, а також графітизації, що унеможливає використання типових керамічних зв'язок при виготовленні ААІ [6, 7].

Втім відомо, що саме керамічна зв'язка обумовлює здатність до раціонального самозагострення ААІ — регенерації робочої поверхні алмазних кругів при шліфуванні за рахунок оновлення ріжучих поверхонь алмазів, розкриття нових і видалення затуплених зерен, що сприяє підвищенню продуктивності обробки та економічної ефективності використання інструменту [4, 5]. Тому використання керамоматричних алмазних кругів дозволить збільшити продуктивність обробки і розширити область застосування інструменту.

З огляду на вищевикладене, метою роботи є створення високоресурсних алмазно-абразивних інструментів з використанням легкоплавких керамічних зв'язок із заданими властивостями, які забезпечують збереження цілісності зерен при спіканні алмазовмісного шару на етапі виготовлення інструментів, покращують алмазоутримання і створюють умови для шліфування в режимі раціонального самозагострення.

Дослідження виконували в кілька етапів, що включали: теоретичний аналіз процесу спікання алмазоносного шару інструменту з використанням мікрорівневого 3D-моделювання; оптимізацію якісних і кількісних характеристик компонентів алмазоносного шару з застосуванням математичного планування модельних експериментів; розробку легкоплавкої керамічної зв'язки з заданими властивостями та визначення складу алмазовмісного керамоматричного композита зі зниженою температурою спікання; виготовлення дослідних зразків інструменту, для яких проводили дослідження структури і властивостей.

## **Теоретична частина**

3D-моделювання процесів спікання алмазоносного шару і алмазного шліфування здійснювали з використанням

програмних пакетів COSMOSWorks, ANSYS, ABAQUS, розрахунки в яких засновані на методі кінцевих елементів (МКЕ). Методика моделювання включала такі етапи: розробку 3D-моделі систем, що відображає особливості елементарного об'єму алмазного круга; побудову сітки і її згущення в місцях металевих включень у зернах, а також контакту елементів системи один з одним; завдання параметрів навантаження моделі (тиску пресування і температури спікання, що відповідають умовам виготовлення алмазних кругів); завдання для всіх елементів моделі фізико-механічних і теплофізичних властивостей [8, 9]. Фрагмент зв'язки (рис. 1) виконаний у вигляді прямокутного паралелепіпеда, в якому є пори складної форми. Алмазні зерна виконані

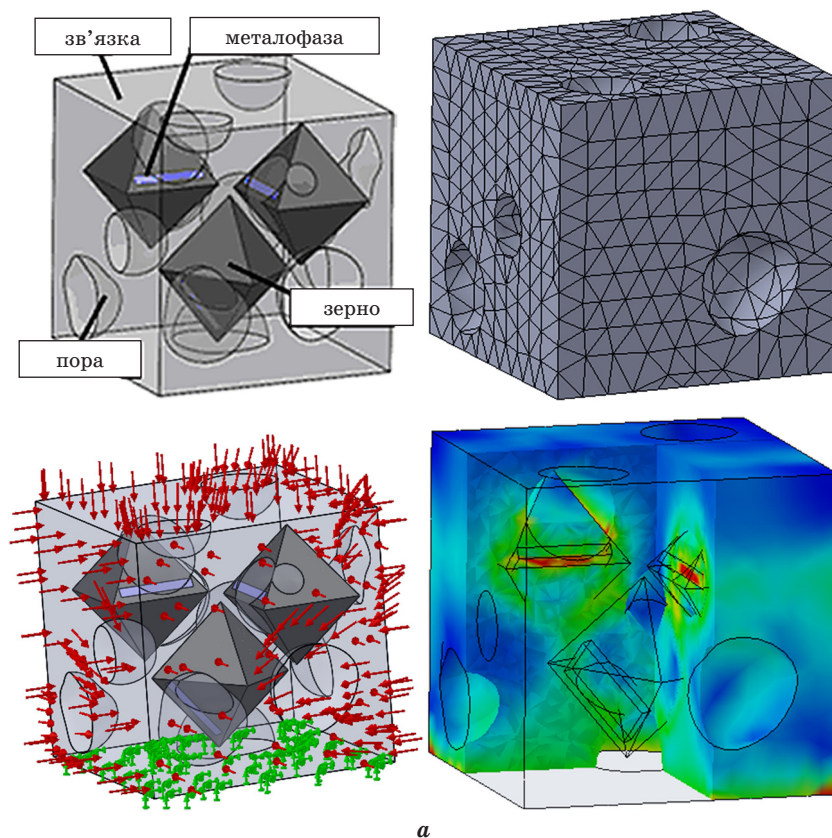
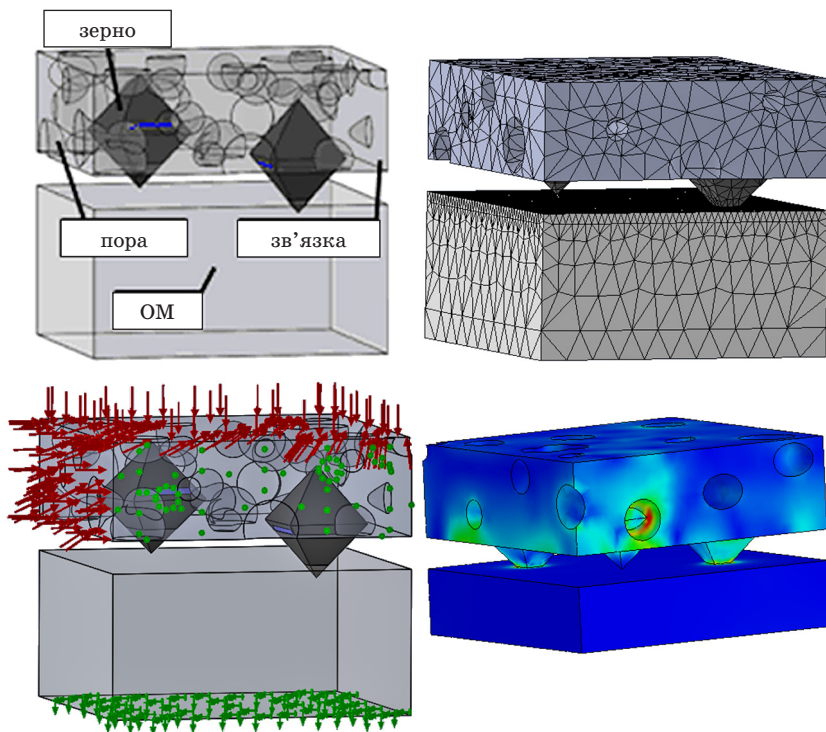


Рис. 1. 3D-моделі, побудова сітки кінцевих елементів, схема навантаження та вигляд епюри напружено-деформаційного стану (НДС) при дослідженні процесів спікання алмазозного шару (а) та шліфування (б)

з геометрією октаедра; розмір зерен обирали залежно від розглянутої зернистості алмазних порошоків. Зерна містять включення металу-катализатора (в подальшому металофази) у вигляді довільно орієнтованих пластин, об'ємний вміст яких (0,6 до 7,5 %) залежить від марки алмазів (відповідно для марок АС15 та АС2). Оброблювальний матеріал (ОМ) виконаний у вигляді прямокутного паралелепіпеду. Як критерій руйнування розглядали максимальні еквівалентні напруження, розраховані відповідно до теорії Мора—Кулона з урахуванням поправок Писаренка—Лебедева для крихких тіл [10], та відносний об'єм елементів системи (зерна або зв'язки), напруги в яких перевищують межу міцності матеріалів на розрив ( $\sigma_p$ ) для відповідного елемента.

При 3D-модельованні процесу виготовлення алмазозносного шару оцінювали роль температурного і силового факторів (як окремо, так і при одночасному впливі). Розрахунки показали, що рівень напружень при підвищенні тиску до 50 МПа і температурі



6

Закінчення рис. 1

спікання до 400 °С не перевищує межі міцності алмазів марки АС6 і зернистості 125/100 ( $\sigma_p = 0,2$  ГПа), що свідчить про незначний вплив силового фактора. При підвищенні температури спікання до 600 °С і більше в зерні в області металофази виникають напруги, які обумовлені різницею ТКЛР алмазу та металу, що спричиняє руйнування зерна. З підвищенням об'ємного вмісту включень металофази спостерігається експоненціальне збільшення напруг, локалізованих поблизу включень металофази. Дослідження показали, що наявність руйнівних напружень в мікроділянках зерна не є достатньою умовою його пошкодження. Руйнування зерна починається в разі, якщо об'єм, в якому зафіксовані граничні руйнівні напруги, перевищує 10 % від загального об'єму зерна.

При моделюванні впливу властивостей металофази на стан зерен при спіканні розглянуті найбільш типові для синтезу алмазів сплави-розчинники:  $\text{Ni}_{39,6}\text{Mn}_{59,6}(\text{Cr}_3\text{C}_2)_{0,8}$ ;  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}(\text{Cr}_3\text{C}_2)_{12}$ ;  $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$ , які значно відрізняються за показниками ТКЛР і модуля пружності. Встановлено, що майже дворазове підвищення ТКЛР металофази призводить до збільшення локальних еквівалентних напружень в зерні в 2,5—2,8 раза. Критичний рівень напружень спостерігається в окремих мікроділянках зерна вже за 400 °С, однак руйнування зерна ймовірно тільки при нагріванні вище 700—750 °С, тому що при цьому обсяг критичних напружень у зерні досягає 15—22 %. В умовах спікання композиту за 600—650 °С ймовірність руйнування зерен мала, оскільки обсяг критичних напружень не перевищує 10 %.

Порівняння температурних залежностей двох критеріїв руйнування зерна з даними експериментальних визначень цілісності зерен після спікання композиту показав, що відносний обсяг критичних напружень в зерні ( $\Delta V_{\text{кр}}$ ) точніше відображає ступінь руйнування алмазів при спіканні алмазоносного шару. Тому для визначення раціональної температури спікання алмазоносного шару використаний саме цей параметр, що характеризує відносний об'єм зерна, в якому виникають напруги руйнування алмазів даної марки і зернистості. Визначено межі значень даного параметра (3—7 %), за яких зерна в композиті перебувають у стані передруйнування, особливістю якого є утворення в зерні мікротріщин без втрати його цілісності. За прийнятою робочою гіпотезою такий стан зерен є необхідною умовою для їх раціонального самозагострення при шліфуванні, а також попередження їх передчасного руйнування під час спікання алмазоносного шару інструменту. Математична обробка результатів модельних



розрахунків дозволила визначити діапазон температур спікання алмазних кругів, здатних до раціонального самозагострення (таблиця).

*Таблиця*

**Рекомендовані температури спікання керамоматричних композитів при використанні алмазного порошку різної марки та зернистості**

Зернистість алмазів	Марка алмазних зерен											
	АС2			АС4			АС6			АС15		
	$\sigma_p$	$T_{min}$	$T_{max}$	$\sigma_p$	$T_{min}$	$T_{max}$	$\sigma_p$	$T_{min}$	$T_{max}$	$\sigma_p$	$T_{min}$	$T_{max}$
50/40	0,35	666	687	0,6	692	719	0,84	710	737	2	763	795
63/50	0,22	649	672	0,37	676	701	0,67	700	728	1,4	748	779
80/63	0,14	632	653	0,27	662	688	0,41	686	715	0,88	731	761
100/80	0,09	614	635	0,19	650	675	0,27	670	698	0,59	718	749
125/100	0,07	600	622	0,12	634	660	0,2	658	686	0,53	706	737
160/125	0,05	583	604	0,11	625	652	0,14	644	671	0,28	689	721
200/160	0,03	568	590	0,07	610	635	0,11	633	661	0,2	674	705
250/200	—	—	—	—	—	—	0,07	619	648	0,14	661	691

Експериментальна перевірка підтвердила висунуте припущення: електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що при рекомендованій температурі спікання композиту в зерні утворюються мікротріщини, які не руйнують алмазні зерна при спіканні керамоматричного композиту і створюють передумови для їх раціонального самозагострення при шліфуванні.

З використанням багатофакторного експерименту отримано рівняння регресії, які адекватно описують залежності обраних критеріїв руйнування зерен від основних властивостей компонентів алмазних кругів в умовах, що імітують процеси їх виготовлення:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{екв}} = & 31,09 - 0,393X_1 - 0,169X_2 - 2,287X_3 - 3,604X_4 + 8,54X_1X_2 + \\ & + 0,848X_1X_3 + 0,84X_1X_4 + 0,605X_2X_3 + 1,603X_2X_4 + \\ & + 0,381X_3X_4 - 12,893 X_1^2 - 8,598X_2^2 + 14,497X_3^2 - 10,033X_4^2; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{крп}} = & 10,948 + 5,684X_1 + 0,975X_2 + 0,423X_3 + 8,313X_4 - 0,101X_1X_2 + \\ & + 0,074X_1X_3 + 2,284X_1X_4 - 0,26X_2X_3 - 0,423X_2X_4 - \\ & - 0,075X_3X_4 + 0,448X_1^2 - 2,667X_2^2 + 2,493X_3^2 + 0,063X_4^2, \end{aligned} \quad (2)$$

де  $X_1$  — ТКЛР металофази;  $X_2$  — ТКЛР зв'язки;  $X_3$  — модуль пружності зв'язки;  $X_4$  — температура спікання алмазозного шару.

Обробка результатів планованого імітаційного експерименту дозволила встановити оптимальні значення властивостей основних компонентів та температури спікання алмазозного шару: ТКЛР металофази  $\alpha_{Me} = (1,2 \div 1,4) \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ; ТКЛР зв'язки  $\alpha_{зв} = (6,0 \div 6,8) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ; модуль пружності зв'язки  $E_{зв} = 112 \div 120$  ГПа, температура спікання алмазозного шару  $T_{сп} = 620 \div 655$  °С.

З використанням симплекс-ґратчастого планування визначено співвідношення «алмазні зерна : зв'язка : пори», яке задовольняє задані умови оптимізації і може змінюватись від 1 : 1,4 : 1,6 до 1 : 2 : 2.

## Експериментальна частина

Методологія розробки керамічної зв'язки із заданими властивостями включала вибір модельних композицій в оксидній системі  $R_2O - R_2O_3 - ZnO - TiO_2 - SiO_2$  (де  $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ;  $R_2O_3 = Al_2O_3; V_2O_5$ ); прогнозний розрахунок їх технологічних, теплофізичних і фізико-механічних властивостей з використанням відомих методів [11, 12]; розробку складу легкоплавкого склакомпоненту зв'язки на основі розв'язання задачі оптимізації з урахуванням обмежень, прийнятих за результатами 3D-моделювання; визначення складу та виготовлення композиту, а також дослідження топологічних характеристик його поверхні після шліфування (лазерний скануючий мікроскоп *KEYENCE VK-9700K*) і особливостей мікроструктури (лазерний електронний мікроскоп *JSM-6390 LV*). Середній розмір ділянок зносу зерен ( $S_{зп}$ ) вимірювали з використанням лазерного скануючого мікроскопу; питому втрату алмазів при шліфуванні визначали за стандартною методикою, яка передбачає визначення ступеня зношування алмазозного шару за втратою інструментом ваги після випробувань (ГОСТ 30352—96).

Аналіз складів модельних оксидних композицій, обраних у базовій оксидній системі, та їх властивостей, визначених розрахунковим шляхом, дозволив обрати модельні оксидні композиції для розробки легкоплавких склакомпонентів керамічної зв'язки, що забезпечують задану температуру спікання композиту ( $T_{сп} = 658 \div 686$  °С) з урахуванням марки та зернистості алмазів (АС6 125/100) і задовольняють ряд технологічних критеріїв, які

обумовлюють консолідацію композиту, виключають термічну деструкцію алмазів при спіканні, поліпшують алмазоутримання та забезпечують умови для самозагострення зерен при шліфуванні.

Як критерії при розробці легкоплавкого склакомпоненту керамічної зв'язки розглядали властивості, які обумовлюють відповідність умовам, визначеним на етапі теоретичних досліджень: температура плавлення ( $T_{\text{пл}} = 600 \div 625$  °С), що забезпечує зниження температури спікання композиту до  $620 \div 655$  °С; відносно невисокий ТКЛР ( $\alpha_{20-600} = (6 \div 7) \cdot 10^{-6}$ , 1/К); підвищений модуль пружності ( $E = 110 \div 120$  ГПа), що досягається за рахунок тонкодисперсної кристалізації склафази. Додатковою вимогою були в'язкість розплаву  $\eta \leq 10^3$  Па·с та його поверхневий натяг  $\sigma \leq 0,3$  Н/м, для забезпечення задовільного змочування зерен та спікання композиту при заданій температурі. Рішення оптимізаційної задачі проводили з урахуванням прийнятих обмежень властивостей. Оптимальний склад визначали шляхом розв'язання системи рівнянь для заданих значень цільової функції. Як результат отримано наступний хімічний склад склакомпонента зв'язки, мас. %: 25 Na<sub>2</sub>O; 5 K<sub>2</sub>O; 5 Li<sub>2</sub>O; 6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 22 TiO<sub>2</sub>; 34 SiO<sub>2</sub>.

Для виготовлення легкоплавкого склакомпонента керамічної зв'язки використовували кальциновану соду, поташ, борну кислоту, вуглекислий літій, титанові білила та кварцовий пісок Новоселівського родовища (Харківської обл.). З усередненої суміші компонентів варили фриту за температури 900 °С. Як вторинний абразив, здатний підвищити зносостійкість зв'язки, використовували SiC в кількості 18—24 мас. %. Для поліпшення формування напівфабрикату до складу зв'язки вводили 5 мас. % пластифікатору (каолініто-гідрослюдистої глини). Розроблена керамічна зв'язка має наступні властивості:  $T_{\text{пл}} = 620$  °С, ТКЛР =  $6,9 \cdot 10^{-6}$  1/К;  $E = 115$  ГПа.

Компоненти зв'язки, подрібнені до повного проходження крізь сито № 0063, змішували з алмазним порошком АС6 із зернистістю 125/100 мм за його концентрації 50 об. % та брикетували при питомому тиску 80 МПа у вигляді зразків розміром 70×35×10 мм. Композити отримували шляхом спікання в муфельній печі за температури 650 °С впродовж 20 хв.

## Результати та їх обговорення

За результатами диференційно-термічного аналізу встановлено, що при нагріванні склакомпонента керамічної зв'язки

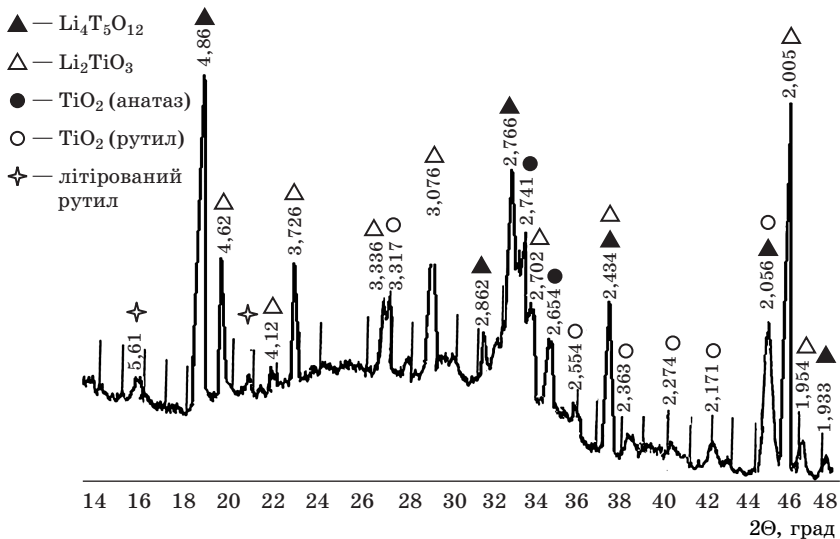


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми легкоплавкого склакомпонента керамічної зв'язки

в інтервалі температур 600—620 °С відбувається кристалізація новоутворень. З використанням рентгенофазового аналізу (рис. 2) ці новоутворення ідентифіковано як метатитанат літію  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  і пентатитанат літію  $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ . Широкий рефлекс в позиції кута 15—16 (2θ), а також кута 20—21 (2θ), імовірно, відноситься до літірованого рутилу (форми рутилу, що містить ~ 0,78 % літію).

Результати дослідження цілісності зерен після спікання композиту показали, що при використанні розробленої керамічної зв'язки ступінь руйнування зерен не перевищує 10 %, тоді як при використанні типової зв'язки К1-01 [4] відсоток зруйнованих зерен склав 37 %. Позитивний технічний ефект отримано завдяки зниженню температури спікання композиту (з 750 °С для типової керамічної зв'язки К1-01 до 650 °С для розробленої легкоплавкої зв'язки) і оптимізації його властивостей.

На SEM-знімку ділянки РПК після шліфування (рис. 3, а) при збільшенні  $\times 1500$  зафіксовані площадки зносу зерен, тріщини в зернах і мікротріщини, які утворюють нові ріжучі поверхні (рис. 3, б і г). При збільшенні  $\times 10000$  можна спостерігати морфологію контактної зони зв'язки та зерна (рис. 3, в), яка свідчить про хорошу адгезію зв'язки до алмаза, а також криптористалічну структуру зв'язки (рис. 3, ж), що загалом

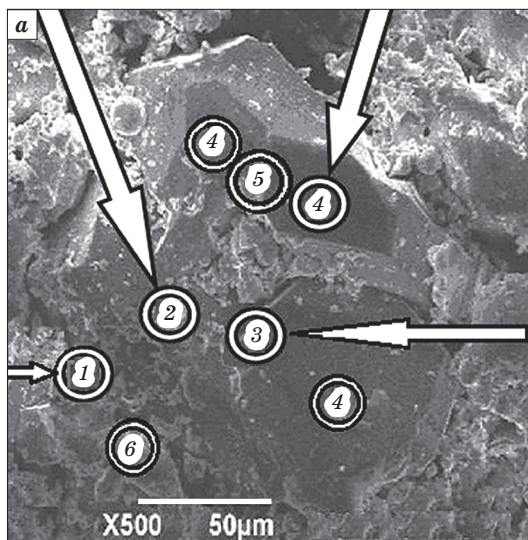
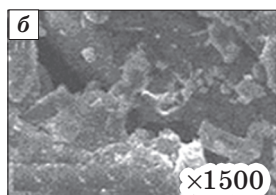
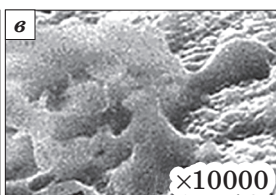


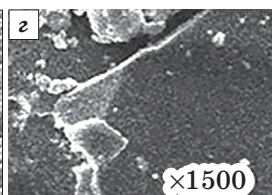
Рис. 3. SEM-знімки ділянок робочої поверхні круга після шліфування



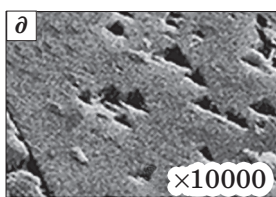
контактна тріщина (ділянка 1)



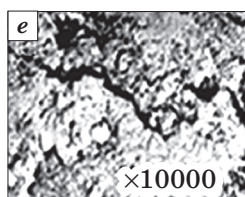
контактна зона зв'язки та зерна (ділянка 2)



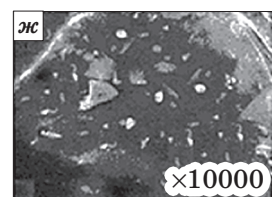
мікроскол в зерні (ділянка 3)



ділянка зносу зерна (ділянка 4)



мікротріщина в зерні (ділянка 5)



криптокристалічна зв'язка (ділянка 6)

підвищує алмазоутримання та міцність алмазозоносного шару. Таке ж збільшення дозволяє визначити характер поверхні ділянок зносу зерен (рис. 3, д), а також розміри мікротріщин у зерні (рис. 3, е), які спричиняють оновлення ріжучих граней в місцях мікросколів.

З використанням розробленої легкоплавкої керамічної зв'язки за температури 650 °С виготовлені алмазні круги, які пройшли випробування при шліфуванні твердого сплаву ВК8. Якісну і кількісну оцінку зносу зерен на різних стадіях шліфування здійснювали за результатами топографічних досліджень робочої поверхні кругів (РПК) після шліфування впродовж 10 с і 3 хв, отриманих з використанням лазерної скануючої мікроскопії. Незначні зміни відносної опорної площі поверхні зразків ( $t_{ps} = 0,45 \div 0,60 \%$ ) свідчать про те, що знос робочої поверхні круга при шліфуванні відбувається не за рахунок випадання зерен зі зв'язки, а внаслідок поступового мікроруйнування тих їх ділянок, які втратили ріжучу здатність під час шліфування.

Залежності критеріїв, за якими оцінюють ступінь самозагострення зерен при шліфуванні (питома витрата алмазів і розміри ділянок зносу зерен), від режимів шліфування свідчать про те, що при шліфуванні твердих сплавів (ВК8) самозагострення зерен більшою мірою проявляється при прискореному режимі обробки: зі збільшенням швидкості шліфування середній розмір ділянок зносу зерен зменшується на  $\sim 25\text{—}30\%$ . При збільшенні швидкості шліфування ( $v > 30$  м/с) спостерігається підвищений знос алмазоносного шару. Зі збільшенням поперечної подачі (понад 0,02 мм/подв. хід) помітно підвищується питома витрата алмазів.

## Висновки

В результаті досліджень розроблена нова керамічна зв'язка на основі композицій системи  $R_2O\text{—}R_2O_3\text{—}ZnO\text{—}TiO_2\text{—}SiO_2$  (де  $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ;  $R_2O_3 = Al_2O_3; B_2O_3$ ), яка забезпечує спікання алмазоносного шару кругів за температури 620—650 °С. Запропонована методологія розробки легкоплавкої керамічної зв'язки із заданими властивостями попереджає передчасне руйнування алмазних зерен на етапі виготовлення інструмента та збільшує алмазоутримання при шліфуванні. З використанням розробленої легкоплавкої зв'язки виготовлені алмазні круги, які пройшли випробування та підтвердили здатність до раціонального самозагострення при шліфуванні за прискореним режимом (швидкість до 30 м/с, поперечна подача до 0,02 мм/подв. хід). Використаний підхід до проектування складу і структури ААІ на основі кінцево-елементного моделювання дозволив надати рекомендації виробникам алмазних кругів, які підвищили ресурсність інструменту за рахунок раціонального самозагострення при шліфуванні.

## Бібліографічний список

1. Современное оборудование, инструмент и технологии абразивной обработки / Ю. М. Губарев, З. И. Кремень // *Инструмент и технологии*. 2011. № 33, вып. 3. С. 15—21.
2. Проблема повышения производительности при шлифовании и методы ее решения / М. В. Правдик // *Инструмент и технологии*. 2010. № 28, вып. 2. С. 67—72.
3. Управление режущей способностью алмазных кругов как фактор повышения эффективности шлифования изделий из керамики / В. В. Гусев, Л. П. Калафатова, А. Л. Медведев // *Вестник двигателестроения*. 2012. № 1. С. 141—146.
4. *Сверхтвердые материалы. Получение и применение* : монография в 6 томах. К. : ИСМ им. В. И. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003—2007. Т. 3. *Композиционные инструментальные материалы* / А. Е. Шило, Е. К. Бондарев, С. А. Кухаренко и др. К. : ИСМ им. В. И. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2005. 280 с.
5. *Алмазосодержащие абразивные нанокompозиты* / Л. В. Судник, П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко. Минск : Беларуская навука, 2012. 318 с.
6. К вопросу о механизме разупрочнения кристаллов синтетического алмаза при высокотемпературном нагревании / А. Л. Майстренко, А. И. Боримский, Л. Н. Девин, Л. М. Бологова, А. В. Щербаков, А. Г. Сулима // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения* : сб. науч. тр. К. : ИМ им. В. М. Бакуля НАНУ, 2010. Вып. 13. С. 272—279.
7. Термостойкость алмазных материалов / В. И. Бугаков // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2005. № 5. С. 25—28.
8. *3D моделирование алмазно-абразивных инструментов и процессов шлифования* / А. И. Грабченко, В. Л. Доброскок, В. А. Федорович. Х. : НТУ «ХПИ», 2006. 364 с.
9. Principles of 3D modeling of the production and application of diamond composite materials / A. G. Mamalis, A. I. Grabchenko, V. A. Fedorovich, D. O. Fedorenko // *Nanotechnology perception*. Basel : Institute of advanced study, 2012, pp. 132—139.
10. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии / Г. С. Писаренко, А. А. Лебедев. К. : Наук. думка, 1976. 416 с.
11. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічних технологій тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : навч. посібник / В. І. Голеус, О. В. Карасик. Дніпропетровськ : Літограф, 2016. 160 с.
12. Расчеты по химии и технологии стекла : справочное пособие / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. М. : Стройиздат, 1972. 240 с.

## References (transliterated)

1. Gubarev Yu. M., Kremen' Z. I. Sovremennoye oborudovaniye, instrument i tekhnologii abrazivnoy obrabotki [Modern equipment, tools and technologies for abrasive processing]. *Instrument i tekhnologii* [Instrument and technology], 2011, no. 33, iss. 3, pp. 15—21 (in Russian).
2. Pravdik M. V. Problema povysheniya proizvoditel'nosti pri shlifovanii i metody yeyo resheniya [The problem of increasing productivity in grinding and methods for

solving it]. *Instrument i tekhnologii* [Instrument and technology], 2010, no. 28, iss. 2, pp. 67—72 (in Russian).

3. Gusev V. V., Kalafatova L. P., Medvedev A. L. Upravleniye rezhushchey sposobnost'yu almaznykh krugov kak faktor povysheniya effektivnosti shlifovaniya izdeliy iz keramiki [Controlling the cutting ability of diamond wheels as a factor in increasing the efficiency of grinding ceramic products]. *Vestnik dvigatelestroyeniya* [Herald of engine building], 2012, no. 1, pp. 141—146 (in Russian).

4. *Sverkhтвердые материалы. Получение и применения. Монография в 6 томах* [Superhard materials. Obtaining and application. Monograph in 6 volumes]. Kiev: ISM im. V. I. Bakulya, IPTS “ALCON” NANU Publ., 2003—2007. Vol. 3. Shilo A. E., Bondarev E. K., Kukhareno S. A. et al. *Kompozitsionnyye instrumental'nyye materialy* [Composite instrumental materials]. Kiev: ISM im. V. I. Bakulya, IPTS “ALCON” NANU Publ., 2005. 280 p. (in Russian).

5. Sudnik L. V., Vityaz' P. A., Il'yushchenko A. F. Almazosoderzhashchiye abrazivnyye nanokompozity [Diamond-containing abrasive nanocomposites]. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2012. 318 p. (in Russian).

6. Maystrenko A. L., Borimskiy A. I., Devin L. N., Bologova L. M., Shcherbakov A. V., Sulima A. G. K voprosu o mekhanizme razuprochneniya kristallov sinteticheskogo almaza pri vysokotemperaturnom nagrevanii [On the mechanism of softening of synthetic diamond crystals under high-temperature heating]. *Porodorazrushayushchiy i metallobratatyvayushchiy instrument — tekhnika i tekhnologiya yego izgotovleniya i primeneniya. Sb. nauch. tr.* [Breed-destroying and metalworking tools — machinery and technology for its production and use. Coll. sci. proc.]. Kiev: INM im. V. M. Bakulya NANU Publ., 2010, iss. 13, pp. 272—279 (in Russian).

7. Bugakov V. I. Termostoykost' almaznykh materialov [Thermostability of diamond materials]. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya* [Proceedings of high schools. Non-ferrous metallurgy], 2005, no. 5, pp. 25—28 (in Russian).

8. Grabchenko A. I., Dobroskok V. L., Fedorovich V. A. *3D modelirovaniye almazno-abrazivnykh instrumentov i protsessov shlifovaniya* [3D modeling of diamond-abrasive tools and grinding processes]. Kharkov: NTU “KhPI” Publ., 2006. 364 p. (in Russian).

9. Mamalis A. G., Grabchenko A. I., Fedorovich V. A., Fedorenko D. O. Principles of 3D modeling of the production and application of diamond composite materials. *Nanotechnology perception*. Basel : Institute of advanced study, 2012, pp. 132—139.

10. Pisarenko G. S., Lebedev A. A. Deformirovaniye i prochnost' materialov pri slozhnom napryazhennom sostoyanii [Deformation and Strength of Materials in the Complex Stress State]. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1976. 416 p. (in Russian).

11. Golevs V. I., Karasyk O. V. *Matematychnye modelyuvannya ta optymizatsiya ob'yektiv khimichnykh tekhnolohiy tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv. Navchal'nyy posibnyk* [Mathematical modeling and optimization of objects of chemical technologies of refractory nonmetallic and silicate materials. A manual]. Dnipropetrovsk: Lithograph Publ., 2016. 160 p. (in Ukrainian).

12. Matveev M. A., Matveev G. M., Frenkel B. N. *Raschety po khimii i tekhnologii stekla : cpravochnoye posobiye* [Calculations on the chemistry and technology of glass. A handbook]. Moscow: Stroyizdat [Publishing House of Literature on Construction], 1972. 240 p. (in Russian).



*Л. В. Беляева, канд. техн. наук И. Ю. Костырко, Т. Ф. Пахомова  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к ТУ на огнеупоры в 2016 году**

ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» является техническим комитетом стандартизации ТК 7 «Огнеупоры». В сборниках научных трудов института представлена информация о ранее разработанных институтом технических условиях [1—5].

Одним из основных направлений деятельности института в области стандартизации является разработка нормативной документации на огнеупорную продукцию, выпускаемую предприятиями Украины.

Работы по стандартизации направлены на повышение качества огнеупоров, выпускаемых предприятиями Украины, обеспечение конкурентоспособности на мировом рынке, охрану здоровья производителей и потребителей продукции.

Одной из основных задач лаборатории метрологии, стандартизации и патентования ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» является своевременное выполнение работ по пересмотру действующей и разработке новой нормативной документации на огнеупорную продукцию в соответствии с заявками предприятий и лабораторий института.

Основные требования, предъявляемые к разработке технических условий и изменений к ТУ:

— разработка должна проводиться в соответствии с современными требованиями нормативной документации государственной системы стандартизации Украины — согласно Стандарту организации Украины СОУ КЗПС 74.9-02568182-003:2016 в связи с отменой ДСТУ 1.3:2004, ДСТУ 1.5:2003; ДСТУ 1.6:2004, Стандарту организации Украины СОУ МПП 01.120-090:2005/Зміна № 1:2009 [6—9];

— при разработке ТУ и изменений к ним должны учитываться предложения и замечания заинтересованных предприятий и организаций, в том числе изготовителей и потребителей огнеупорной продукции;

— технические условия и изменения к ним должны быть согласованы с предприятиями — изготовителями и потребителями огнеупорной продукции;

— проведение Государственным предприятием «Харьковский Областной Лабораторный Центр Министерства здравоохранения Украины» радиологических исследований удельной активности продукции, на которую распространяются технические условия;

— утверждение техническим комитетом стандартизации ТК 7 «Огнеупоры» технических условий и изменений к ТУ;

— внесение в базу данных «Технические условия Украины» Государственным предприятием «Харьковстандартметрология».

### **Разработка технических условий и изменений к техническим условиям на серийную огнеупорную продукцию**

По разработке технических условий в 2016 году институт работал со следующими огнеупорными предприятиями: ЧАО «Запорожогнеупор», ОАО «Красноармейский динасовый завод», ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат», ООО «Михайловские огнеупоры», ООО «Горнодобывающая компания «МИНЕРАЛ».

По заявкам огнеупорных предприятий Украины в 2016 г. разработано 3 новых технических условия и 8 изменений к техническим условиям на серийную огнеупорную продукцию (табл. 1).

Новые технические условия разрабатывались в связи с окончанием срока действия ТУ.

Изменениями к техническим условиям на серийную продукцию предусмотрено продление срока действия ТУ.

В раздел «Нормативные ссылки» этих изменений, взамен отмененных в Украине межгосударственных стандартов и нормативной документации, внесены соответствующие национальные стандарты и действующая в настоящее время нормативная документация; кроме того, в остальные разделы («Технические требования», «Требования безопасности», «Правила приемки», «Транспортирование и хранение», «Гарантии изготовителя») внесены и другие изменения, которые согласованы с предприятиями — изготовителями и потребителями огнеупорной продукции.

Таблица 1

## Перечень ТУ и изменений к техническим условиям на серийную продукцию, разработанных в 2016 г.

№ п/п	Обозначение технических условий и изменения к ТУ	Наименование технических условий	Область назначения технических условий	Изготовитель огнеупорной продукции
1	ТУ У 23.2-00190503-412:2016	Порошок тонкозернистый шамотно-каолиновый каолиновый с электрофильтров вращающихся печей. Технические условия	ТУ распространяются на порошок тонкозернистый шамотно-каолиновый, уловленный электрофильтрами после вращающихся печей обжига каолинов Владимирского месторождения с массовой долей $Al_2O_3$ не менее 28 %. Порошок применяется для производства керамзитового гравия, при производстве керамических плиток; в качестве антислеживающей добавки в производстве огнеупорных порошков на основе аммофоса, при изготовлении теплоизоляционных и шлакообразующих смесей для черной металлургии и в других областях	ПАО «Великонадольский огнеупорный комбинат»
2	ТУ У 08.1-00190503-413:2016	Каолин Владимирского месторождения Донецкой области. Технические условия	ТУ распространяются на каолин Владимирского месторождения Донецкой области, применяемый для изготовления огнеупорных изделий и материалов	ПАО «Великонадольский огнеупорный комбинат»
3	ТУ У 23.2-00190503-415:2016	Мертель огнеупорные шамотные, муллитокремнезёмные и муллитомистые. Технические условия	ТУ распространяются на мертель огнеупорные шамотные, муллитокремнезёмные и муллитомистые для связывания алумосиликатных изделий в огнеупорной кладке	ЧАО «Запорожогнеупор»

Окончание табл. 1

№ П/п	Обозначение технических условий и из- менения к ТУ	Наименование технических условий	Область назначения технических условий	Изготовитель огнеупорной продукции
4	Изменение № 4 к ТУ У 322-7- 00190503- 058-96	Массы огнеупорные муллитокорундовые для выполнения футеровок в конвер- терном и доменном производствах. Тех- нические условия	ТУ распространяются на массы огнеупорные и муллитокорундовые, предназначенные для выполнения футеровок в конвертерном и доменном производствах (гнезд сталеразливочных и промежуточных ковшей) с температурой службы до 1650 °С и для выполнения футеровки фурм погружения установок десульфурации чугуна	ЧАО «Запорожогнеупор»
5	Изменение № 1 к ТУ У 26.2- 00190503- 354:2011	Порошки молотые шамота и огнеупор- ной глины. Техни- ческие условия	ТУ распространяются на порошки молотые шамота и огнеупорной глины, предназначенные для изготовления мертелей, огнеупорных масс и обмазок	ЧАО «Запорожогнеупор», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ООО «Горнодобывающая компания «МИНЕРАЛ»
6	Изменение № 1 к ТУ У 26.2- 00190503- 358:2011	Порошок хроми- товый. Технические условия	ТУ распространяются на порошок хромитовый, изготавливаемый из хромитовой руды, с добавкой или без нее до 10 % боя магнезиально-шпинелидных изделий, предназначенный для ремонта мартеновских печей и других тепловых агрегатов	ЧАО «Запорожогнеупор»
7	Изменение № 1 к ТУ У 26.2- 00190503- 346:2011	Изделия высо- коогнеупорные хро- митопериклазовые для конвертеров кислородной про- дукции. Технические условия	ТУ распространяются на изделия высокоогнеупорные обожженные хромитопериклазовые, предназначенные для футеровки конвертеров кислородной продувки	ЧАО «Запорожогнеупор»

8	Изменение № 1 к ТУ У 26.2-00190503-348:2011	Смеси хромитовые. Технические условия	ТУ распространяются на смеси хромитовые, состоящие из молотой хромитовой руды с добавкой или без добавки глины и предназначенные для приготовления хромитовых масс, применяемых для выполнения монокричных футеровок или защитных покрытий, шамотной кладки промышленных печей и топок котлов	ЧАО «Запорожогнеупор»
9	Изменение № 4 к ТУ У 26.2-00190503-252-2004	Заполнители огнеупорные шамотные легкоосевые. Технические условия	ТУ распространяются на заполнители огнеупорные шамотные легкоосевые, изготавливаемые из боя и лома огнеупорных легкоосевых изделий. Заполнители применяются в качестве теплоизоляционной засыпки в печах и других тепловых агрегатах, а также для изготовления бетонных изделий, масс, смесей, покрытий и мертелей, предназначенных для выполнения рабочего слоя футеровки печей, не подвергающегося действию расплавленных металлов, или теплоизоляционного слоя с температурой службы до 1150 °С	ООО «Михайловские огнеупоры»
10	Изменение № 1 к ТУ У 08.1-00190503-377:2013	Каолин вторичный Пологовского месторождения. Технические условия	ТУ распространяются на каолин вторичный Пологовского месторождения, применяемый для изготовления огнеупорных изделий, высоковольтных изоляторов	ООО «Горнодобывающая компания «МИНЕРАЛ»
11	Изменение № 1 к ТУ У 08.1-00190503-378:2013	Глины огнеупорные Пологовского месторождения. Технические условия	ТУ распространяются на глины огнеупорные Пологовского месторождения, предназначенные для производства огнеупорных изделий	ООО «Горнодобывающая компания «МИНЕРАЛ»

## **Разработка технических условий и изменений к ТУ на опытные партии огнеупорной продукции, выпускаемой ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»**

В институте проведена работа по разработке технических условий на огнеупорную продукцию, изготавливаемую ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», и изменений к техническим условиям с целью повышения качества продукции, продления срока действия технических условий.

В 2016 г. по заявкам технологических лабораторий ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработано 7 новых технических условий на опытные партии продукции, изготавливаемой институтом, и 6 изменений к действующим техническим условиям на опытные партии огнеупорной продукции (табл. 2).

В разработанные ТУ и изменения к ТУ на опытные партии огнеупорной продукции по результатам научно-исследовательских работ, выполненных лабораториями, внесены изменения по улучшению технических требований на продукцию, введение новых марок и других типоразмеров. По всем разработанным ТУ проведено сравнение с лучшими зарубежными аналогами, что позволило определить уровень качества огнеупорной продукции.

Указанные в табл. 2 новые технические условия на опытные партии огнеупорной продукции разработаны взамен технических условий, срок действия которых истек.

Изменениями к техническим условиям на опытные партии огнеупорной продукции, указанными в табл. 2, предусмотрено продление срока действия ТУ. В раздел «Нормативные ссылки» ТУ и изменений к ТУ, взамен отмененных в Украине межгосударственных стандартов и другой нормативной документации, внесены соответствующие национальные стандарты и действующая в настоящее время нормативная документация; кроме того, в остальные разделы внесены и другие изменения, которые согласованы с предприятиями — потребителями огнеупорной продукции, изготавливаемой институтом.

### **Заключение**

В 2016 году ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны 3 новые технические условия и 8 изменений к техническим условиям на серийную огнеупорную продукцию, выпускаемую огнеупорными предприятиями Украины; 7 новых

Таблица 2

Перечень разработанных в 2016 г. новых технических условий и изменений к ТУ на опытные партии огнеупорной продукции, выпускаемой ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»

№ П/п	Обозначение технических условий и изменений к ТУ	Наименование технических условий	Область назначения технических условий	Лаборатория ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» — разработчик огнеупорной продукции
1	ТУ У 23.2-00190503-418:2016	Короба мулитоко-рундовые. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию коробов мулитоко-рундовых, предназначенных для использования в качестве оборотного огнеприпаса при обжиге спецерамки и различных видов порошков при температуре до 1600 °С	Лаборатория технологий производства и применения диоксидциркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
2	ТУ У 23.2-00190503-418:2016	Изделия высокоогнеупорные корундохромосидные. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию изделий высокоогнеупорных корундохромосидных, предназначенных для арокных перекрытий стекловаренных печей установок производства стекловолокна с температурой службы до 1700 °С и других мест применения	Лаборатория технологий производства и применения диоксидциркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
3	ТУ У 23.2-00190503-420:2016	Изделия высокоогнеупорные легковесные. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию изделий легковесных теплоизоляционных. Изделия применяются в рабочем слое футеровки печей, не подвергнувшись действию расплава, истирающих усилий и механических ударов, или в теплоизоляционном слое	Лаборатория технологий производства и применения диоксидциркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)

Продолжение табл. 2

№ п/п	Обозначение технических условий и изменения к ТУ	Наименование технических условий	Область назначения технических условий	Лаборатория ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» — разработчик огнеупорной продукции
4	ТУ У 23.2-00190503-421:2016	Изделия кордиритовые и шмотнокордиритовые. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию изделий кордиритовых и шмотнокордиритовых, предназначенных для применения в качестве изоляторов в электронагревательной аппаратуре с температурой службы до 1250 °С, а также в качестве огнеприпаса с температурой службы до 1300 °С	Лаборатория технологии производства и применения диоксидциркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
5	ТУ У 23.2-00190503-422:2016	Смеси огнеупорные бетонные теплоизоляционные. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию смесей огнеупорных бетонных теплоизоляционных. Смесей применяются для изготовления огнеупорных теплоизоляционных бетонов для монолитной футеровки или отдельных элементов в рабочем слое футеровки печей, не подвергающиеся действию расправов, стирающих усилий и механических ударов, или в теплоизоляционном слое	Лаборатория технологии производства и применения диоксидциркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
6	ТУ У 23.2-00190503-417:2016	Смеси высокоогнеупорные корундовые и корундовые с добавками. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытные партии смесей высокоогнеупорных корундовых и корундовых с добавками, предназначенных для футеровки индукционных тигельных печей и других тепловых агрегатов	Лаборатория технологии производства и применения ферроманганевых и карбидкремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)
7	ТУ У 23.2-00190503-419:2016	Низкоцементная карбидкремниевая бетонная смесь. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию смеси низкоцементной карбидкремниевой бетонной, предназначенной для изготовления монолитных футеровок тепловых агрегатов с температурой службы до 1650 °С в восстановительной среде, а также для изготовления изделий на их основе с последующей термообработкой	Лаборатория технологии производства и применения ферроманганевых и карбидкремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)



8	Изменение № 2 к ТУ У 26.2-00190503-355:2011	Смеси на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, для набивных масс и мертели. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию смеси оксидом кальция, предназначенных для выполнения футеровок и покрытий различных высокотемпературных установок и тепловых агрегатов с температурой службы до 2250—2350 °С	Лаборатория технологии производства и применения диоксид-циркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
9	Изменение № 2 к ТУ У 23.2-00190503-383:2013	Изделия легковесные теплоизоляционные гексаалюминаткальциевые, предназначенные для футеровки печей, не подвергающейся воздействию футеровки, или в пролизирующих условиях и механических ударов, или в промежуточной (защитной) изоляции, а также силикаткальциевых, предназначенных для использования в алюминиевой промышленности в качестве футеровки желобов и литевой оснастки, подвергающихся действию расплава алюминия	ТУ распространяются на опытные партии изделий легковесных теплоизоляционных гексаалюминаткальциевых, аноритовых и силикаткальциевых, предназначенных для теплоизоляции в рабочей (защитной) футеровке печей, не подвергающейся воздействию футеровки, или в пролизирующих условиях и механических ударов, или в промежуточной (защитной) изоляции, а также силикаткальциевых, предназначенных для использования в алюминиевой промышленности в качестве футеровки желобов и литевой оснастки, подвергающихся действию расплава алюминия	Лаборатория технологии производства и применения диоксид-циркониевых, магнетитовых и алюмосиликатных огнеупоров (лаборатория № 1)
10	Изменение № 1 к ТУ У 23.2-00190503-387:2013	Смеси муллитокорундовые бетонные, предназначенные для изготовления монолитных футеровочных элементов тепловых агрегатов. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию смесей муллитокорундовых бетонных, предназначенных для изготовления монолитных футеровочных элементов тепловых агрегатов с температурой службы до 1500 °С	Лаборатория технологии производства и применения неформованных и карбид-кремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)

№ п/п	Обозначение технических условий и изменения к ТУ	Наименование технических условий	Область назначения технических условий	Лаборатория ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» — разработчик огнеупорной продукции
11	Изменение № 1 к ТУ У 23.2-00190503-379:2013	Смеси огнеупорные корундокарбид-кремниевые бетонные сухие. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию смесей огнеупорных корундокарбидкремниевых бетонных сухих, предназначенных для изготовления монолитных футеровок тепловых агрегатов с температурой службы до 1700 °С	Лаборатория технологий производства и применения нефромованных и карбидкремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)
12	Изменение № 1 к ТУ У 23.2-00190503-380:2013	Изделия высокоогнеупорные карбидкремниевые на глиноземсодержащей и нитридкремнийсодержащей связках. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию изделий высокоогнеупорных карбидкремниевых на глиноземсодержащей и нитридкремнийсодержащей связках	Лаборатория технологий производства и применения нефромованных и карбидкремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)
13	Изменение № 1 к ТУ У 23.2-00190503-386:2013	Изделия огнеупорные муллитокорундовые с добавкой карбида кремния. Опытная партия. Технические условия	ТУ распространяются на опытную партию высокоогнеупорных карбидкремниевых на глиноземсодержащей и нитридкремнийсодержащей связках	Лаборатория технологий производства и применения нефромованных и карбидкремниевых огнеупоров (лаборатория № 4)

технічних умов і 6 змін до діючим технічним умовам на експертну вогнезахисну продукцію, випускаєму ПАО «УКРНІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Зміни до технічним умовам і нові технічні умови розроблені в відповідності з вимогами сучасної системи стандартизації України (згідно СОУ КЗПС 74.9-02568182-003:2016 в зв'язі з скасуванням ДСТУ 1.3:2004, ДСТУ 1.5:2003; ДСТУ 1.6:2004; СОУ МПП 01.120-090:2005/Зміна № 1:2009), узгоджені з підприємствами — виробниками і споживачами продукції, затверджені технічним комітетом ТК 7 «Вогнезахисні» і внесені в базу даних «Технічні умови України» ГП «Харківстандартметрологія».

### Бібліографічний список

1. Розробка технічних умов ОАО «УкрНІО імені А. С. Бережного» в 2009 році / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, А. В. Дуников, Т. Ф. Пахомова, А. К. Юзбашьян // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2010. № 110. С. 282—293.

2. Розробка технічних умов ПАО «УКРАЇНСЬКИЙ НАУЧНО-ІСЛІДОВАТЕЛЬСЬКИЙ ІНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» в 2010 році / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, А. В. Дуников, А. К. Юзбашьян // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. № 111. С. 247—260.

3. Розробка технічних умов і змін до діючим технічним умовам на експертну вогнезахисну продукцію в 2011 році / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, Л. В. Беляєва, А. К. Юзбашьян // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 297—301.

4. Розробка ПАО «УКРНІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» технічних умов і змін до діючим технічним умовам на експертну вогнезахисну продукцію в 2014 році / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, Л. В. Беляєва, А. К. Юзбашьян, Т. Ф. Пахомова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 184—187.

5. Розробка ПАО «УКРНІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» технічних умов і змін до діючим технічним умовам на експертну вогнезахисну продукцію в 2015 році / Л. В. Беляєва, І. Ю. Костюк, Т. Ф. Пахомова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 153—156.

6. СОУ КЗПС 74.9-02568182-003:2016. Технічні умови України. Настави щодо типової побудови, викладання, оформлення, позначення, прийняття та надання чинності. Чинний від 2016-01-13. К. : ДП «Укрметртестстандарт», 2016. 47 с. (Стандарт організації України).

7. ДСТУ 1.5:2003. Національна стандартизація. Правила побудови, викладання, оформлення та вимоги до змісту нормативних документів. [Чинний від 2003-07-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2003. 56 с. (Національний стандарт України).

8. ДСТУ 1.6:2004. Національна стандартизація. Порядок державної реєстрації галузевих стандартів, стандартів науково-технічних та інженерних товариств і спілок. [Чинний від 2004-10-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2004. 18 с. (Національний стандарт України).

9. СОУ МПП 01.120-090:2005. Правила погодження та затвердження технічних умов. [Чинний від 2006-08-01]. К. : Мінпромполітики України, 2005. 7 с. (Стандарт Міністерства промислової політики України).

## References (transliterated)

1. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Dunikov O. V., Pahomova T. F., Yuzbashyan A. K. *Razrabotka tekhnicheskikh usloviy OAO "UkrNIIO imeni A. S. Berezhnogo" v 2009 godu* [Development of the technical conditions by OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy" in 2009] *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavela Publ., 2010, no. 110, pp. 282—293 (in Russian).

2. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Dunikov O. V., Yuzbashyan A. K. *Razrabotka tekhnicheskikh usloviy PAO "UKRAINSKIY NAUCHNO-ISSLEDOVATEL'SKIY INSTITUT OGNEUPOROV IMENI A. S. BEREZHNOGO" v 2010 godu* [Development of the technical specifications by PJSC "THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" in 2010]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2011, no. 111, pp. 247—260 (in Russian).

3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Belyaeva L. V., Yuzbashyan A. K. *Razrabotka tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k deystvuyushchim tekhnicheskim usloviyam na ogneupornuyu produktsiyu v 2011 godu* [Development of the technical specifications and changes to the operating technical specifications on refractory products in 2011]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2012, no. 112, pp. 297—301 (in Russian).

4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Belyaeva L. V., Yuzbashyan A. K., Pahomova T. F. *Razrabotka PAO "UKRNIIO IMENI A. S. BEREZHNOGO" tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k deystvuyushchim tekhnicheskim usloviyam na ogneupornuyu produktsiyu v 2014 godu* [Development of technical specifications and changes to them on refractory products by PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" in 2014]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. C. 184—187 (in Russian).

5. Belyayeva L. V., Kostyrko I. Yu., Pakhomova T. F. *Razrabotka PAO "UKRNIIO IMENI A. S. BEREZHNOGO" tekhnicheskikh usloviy i izmeneniy k deystvuyushchim tekhnicheskim usloviyam na ogneupornuyu produktsiyu v 2015 godu* [Development of technical specifications and changes to the current technical specifications on refractory products by PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" in 2015]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 153—156 (in Russian).

6. SOU KZPS 74.9-02568182-003:2016. *Tekhnichni umovy Ukrainy. Nastanovy shchodo typovoyi pobudovy, vykladannya, oformlennya, poznachennya, pryynyattya ta nadannya chynnosti* [Standard of organization of Ukraine. CPCS 74.9-02568182-003:2016. Technical conditions of Ukraine. Guidelines for typical design, teaching, design, designation, acceptance and enforceability]. Kyiv, DP "Ukrmetrtest-standart" Publ., 2016. 47 p. (in Ukrainian).

7. DSTU 1.5:2003. *Natsional'na standartyzatsiya. Pravyla pobudovy, vykladannya, oformlennya ta vymohy do zmistu normatyvnykh dokumentiv* [State Standard of Ukraine 1.5:2003. National standardization. Rules of construction, teaching, design and requirements to the content of regulatory documents]. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy Publ., 2003. 56 p. (in Ukrainian).

8. DSTU 1.6:2004. *Natsional'na standartyzatsiya. Poryadok derzhavnoyi reyestratsiyi haluzevykh standartiv, standartiv naukovo-tekhnichnykh ta inzhenernykh tovarystv i spilok* [State Standard of Ukraine 1.6:2004. National standardization. The procedure for state registration of industry standards, standards of scientific, technical and engineering societies and unions]. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy Publ., 2004. 18 p. (in Ukrainian).

9. SOU MPP 01.120-090:2005. *Pravyla pohodzhennya ta zatverdzhennya tekhnichnykh umov* [Standard of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine 01.120-090:2005. Terms of approval and approval of specifications]. Kyiv, Minprompolityky Ukrainy Publ., 2005. 7 p. (in Ukrainian).

*Е. А. Бондаренко, В. В. Варганов, Н. Н. Кончинко  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений огнеупорных предприятий в 2016 году**

### **Введение**

Одним из направлений деятельности ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» является контроль качества работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий огнеупорных предприятий Украины. Необходимость проведения внешнего контроля (межлабораторных сравнений) отражена в ДСТУ ISO/IEC 17025-2006 и СОУ-Н МПП 03.100-063-2005. Такая работа проводится институтом с 1988 года и позволяет оценить точность результатов проведения химических анализов огнеупоров и огнеупорного сырья как при паспортизации продукции, так и при проведении исследований.

Внешний лабораторный контроль проводится с целью оценки точности результатов измерений, выполняемых химико-аналитическими подразделениями огнеупорных предприятий. Дубликаты аналитических проб, подвергавшихся первичному химическому анализу и внутрилабораторному контролю на огнеупорных предприятиях, повторно анализируются в химико-аналитической лаборатории головной организации метрологической службы в огнеупорной подотрасли — в ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Настоящая работа проведена в соответствии с методическими указаниями «Порядок организации и проведения контроля качества результатов количественного химического анализа состава материалов черной металлургии» СОУ-Н МПП 77.080-010:2004.

Работа проводилась по договорам с: ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часоваярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ».

## Выполнение работ по внешнему контролю

### *Характеристика производственных проб и методов анализа*

В течение 2016 года в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» на внешний контроль поступили пробы от огнеупорных предприятий: ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часоваярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКО-АНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ».

Химико-аналитическим подразделением ПАО «Красноармейский динасовый завод» были предоставлены восемь проб динасовых изделий и результаты анализа проб на содержание кремния (IV) и железа (III), выполненных по ДСТУ 3305.(3,5)—96 (ГОСТ 2642.(3,5)—97), р. 7,4.

Химико-аналитическим подразделением ПАО «Часоваярский огнеупорный комбинат» были предоставлены восемь проб алюмосиликатных изделий и результаты анализа данных проб на содержание оксида алюминия выполненного по ДСТУ 3305.4—96 (ГОСТ 2642.4—97), р. 4.

Химико-аналитическим подразделением ПАО «ВЕЛИКО-АНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ» были предоставлены восемь проб алюмосиликатных изделий и результаты анализа данных проб на содержание оксида алюминия и железа (III), выполненных по ДСТУ 3305.(4, 5)—96 (ГОСТ 2642.(4, 5)—97), рр. 4, 4.

Полученные пробы анализировались сотрудниками группы химико-аналитических исследований лаборатории № 8 ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в соответствии с ГОСТ 2642.0—86 и ДСТУ 3305.(3, 4, 5)—96 (ГОСТ 2642. (3, 4, 5)—97).

### *Методика обработки результатов анализа*

Результаты химического анализа производственных проб огнеупорных предприятий, выполненного в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», сопоставляли с результатами измерений, предоставленными контролируруемыми химико-аналитическими подразделениями, и рассчитывалась величина, характеризующая воспроизводимость и сходимость результатов анализа ( $\gamma$ ), полученных в заводских лабораториях:

$$\gamma = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n \bar{C}}}{d_k \bar{C}},$$

где  $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (C_{1j} - C_{2j})$ ;  $\bar{C} = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^n (C_{1j} + C_{2j})$ ;  $C_{1j}$  — результат измерения  $j$ -й пробы в контролируемом химико-аналитическом подразделении, %;  $C_{2j}$  — результат измерений  $j$ -й пробы в лаборатории УКРНИИО, %;  $n$  — количество анализируемых проб с массовыми долями компонентов в одном и том же интервале норм точности;  $d_k$  — допустимое по НД на метод измерений расхождение между результатами двух параллельных измерений, полученных в различных условиях, %;  $\bar{C}$  — среднеарифметическое значение результатов измерений  $j$ -х проб в контролируемом химико-аналитическом подразделении предприятия и в химико-аналитической лаборатории УКРНИИО;  $\bar{C}$  — среднее значение массовой доли компонента в данном интервале, %.

Результаты внешнего контроля по контролируемому компоненту в данном интервале норм точности считаются удовлетворительными, если:  $\gamma \leq 0,84$  и  $(C_{1j} - C_{2j}) \leq d_k$  при всех  $j$ .

Результаты внешнего контроля ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНОДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ» представлены в табл. 1—3.

Таблица 1

Результаты внешнего контроля ПАО «Красноармейский динасовый завод»

Определяемый компонент	Наименование подразделения, выполнившего анализ	Массовые доли определяемого компонента в пробах одного интервала, %								$d_k$ , %	$\gamma$
		1	2	3	4	5	6	7	8		
SiO <sub>2</sub>	Химико-аналитическое подразделение предприятия	94,3	94,3	94,5	94,1	94,8	94,4	94,0	94,5	0,7	0,24
	Химико-аналитическая лаборатория ПАО «УКРНИИО»	94,0	94,5	94,6	94,5	94,5	94,0	93,7	94,5		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Химико-аналитическое подразделение предприятия	1,34	1,20	1,26	1,12	1,09	1,10	1,18	1,30	0,09	0,20
	Химико-аналитическая лаборатория ПАО «УКРНИИО»	1,30	1,26	1,30	1,12	1,12	1,06	1,17	1,30		



Таблица 2

## Результаты внешнего контроля ПАО «Часоваярский огнеупорный комбинат»

Определяемый компонент	Наименование подразделения, выполнившего анализ	Массовые доли определяемого компонента в пробах одного интервала, %								$d_k$ , %	$\gamma$
		1	2	3	4	5	6	7	8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Химико-аналитическое подразделение предприятия	33,2	34,7	38,4	39,5	29,0	22,7	26,3	31,8	0,6	0,13
	Химико-аналитическая лаборатория ПАО «УКРНИИО»	33,5	34,5	38,0	39,5	29,2	23,0	26,2	31,9		

Таблица 3

## Результаты внешнего контроля ПАО «ВЕЛИКОАНАДольский ОГНЕУПОРный КОМБИНАТ»

Определяемый компонент	Наименование подразделения, выполнившего анализ	Массовые доли определяемого компонента в пробах одного интервала, %								$d_k$ , %	$\gamma$
		1	2	3	4	5	6	7	8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Химико-аналитическое подразделение предприятия	39,7	39,1	40,8	38,0	39,0	31,0	33,6	38,5	0,6	0,13
	Химико-аналитическая лаборатория ПАО «УКРНИИО»	40,0	39,0	40,6	38,3	39,1	31,1	33,3	38,8		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Химико-аналитическое подразделение предприятия	1,57	1,78	1,21	1,66	1,86	1,56	1,05	1,22	0,09	0,20
	Химико-аналитическая лаборатория ПАО «УКРНИИО»	1,58	1,75	1,21	1,63	1,88	1,58	1,04	1,20		

Из данных табл. 1—3 следует, что расхождения между средними результатами определения компонентов в химико-аналитическом подразделении огнеупорных предприятий и в химико-аналитической лаборатории ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» не превышают величину  $\gamma$  по НД.

Качество работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий всех перечисленных выше предприятий удовлетворительное. Рекомендаций по улучшению точности результатов анализа не требуется.

## Заключение

Осуществлен внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий: ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ». При проведении химического анализа проб огнеупоров перечисленных предприятий применялись методы анализа, аппаратура и материалы, изложенные в ДСТУ 3305.(3, 4, 5)—96 (ГОСТ 2642.(3, 4, 5)—97) — гравиметрический ( $\text{SiO}_2$ ), комплексонометрический ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), фотометрический ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

В результате проведенной работы составлены заключения, в которых качество работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБИНАТ» признано удовлетворительным.

## Библиографический список

1. СОУ-Н МПП 77.080-012:2004. Нормы погрешности количественного химического анализа материалов черной металлургии. [Действующий от 2005-07-01]. К. : Минпромполитики Украины, 2004. 33 с. (Руководство Министерства промышленной политики Украины).

2. ДСТУ ISO/IEC 17025-2006 (ISO/IEC 17025:2005, IDT). Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. [Чинний від 2007-07-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2007. 26 с. (Національний Стандарт України).

3. ГОСТ 2642.0—86. Материалы и изделия огнеупорные. Общие требования к методам анализа [Действующий от 1986-07-01]. М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. 142 с. (Государственные стандарты союза ССР).

4. ДСТУ 3305.3—96 (ГОСТ 2642.3—97). Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду кремнію (IV). [Чинний від 1999-01-01]. К. : Держстандарт України, 1998. 15 с. (Державний Стандарт України).

5. ДСТУ 3305.4—96 (ГОСТ 2642.4—97). Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду алюмінію. [Чинний від 1999-01-01]. К. : Держстандарт України, 1998. 15 с. (Державний Стандарт України).

6. ДСТУ 3305.5—96 (ГОСТ 2642.5—97). Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду заліза(III). [Чинний від 1999-01-01]. К. : Держстандарт України, 1998. 11 с. (Державний Стандарт України).

## References (transliterated)

1. SOU MPP 77.080-012:2004. *Normy pogreshnosti kolichestvennogo khimicheskogo analiza materialov chernoy metallurgii* [Norms of error in the quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy]. Kyiv: Minprompolitiki Ukrainy Publ., 2004. 33 p. (Administration of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine) (in Russian).
2. DSTU ISO/IEC 17025—2006 (ISO/IES 17025:2005, IDT). *Zahal'ni vymohy do kompetentnosti vyprobuval'nykh ta kalibruval'nykh laboratoriy* [State Standard of Ukraine ISO/IEC 17025-2006 (ISO/IES 17025:2005, IDT)]. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories]. Kyiv: Derzhspozhyvtandart Ukrayiny Publ., 2007. 26 p. (in Ukrainian).
3. GOST 2642.0—86. *Materialy i izdeliya ognepornyye. Obshchiye trebovaniya k metodam analiza* [State Standard 2642.0—86. Refractory materials and products. General requirements for analysis methods]. Moscow, USSR State Committee for Standards Publ., 1986, 142 p. (in Russian).
4. DSTU 3305.3—96 (GOST 2642.3—97). *Vohnetryvy ta vohnetryvka syrovyna. Metody vyznachennya oksydu kremniyu (IV)* [State Standard of Ukraine 3305.3—96 (GOST 2642.3—97). Refractory and refractory raw materials. Methods of determination of silicon oxide (IV)]. Kyiv: Derzhspozhyvtandart Ukrayiny Publ., 1998. 15 p. (in Ukrainian).
5. DSTU 3305.4—96 (GOST 2642.4—97). *Vohnetryvy ta vohnetryvka syrovyna. Metody vyznachennya oksydu alyuminiyu* [State Standard of Ukraine 3305.4—96 (GOST 2642.4—97). Refractory and refractory raw materials. Methods of determination of aluminum oxide]. Kyiv: Derzhstandart Ukrayiny Publ., 1998. 15 p. (in Ukrainian).
6. DSTU 3305.5—96 (GOST 2642.5—97). *Vohnetryvy ta vohnetryvka syrovyna. Metody vyznachennya oksydu zaliza(III)* [State Standard of Ukraine 3305.5—96 (GOST 2642.5—97). Refractory and refractory raw materials. Methods of determination of iron oxide (III)]. Kyiv: Derzhstandart Ukrayiny Publ., 1998. 11 p. (in Ukrainian).

## Реферати статей

**90 років ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначєєва // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 3—23.**

Статтю присвячено 90-річчю від дня заснування ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». На сьогодні інститут є єдиною в Україні спеціалізованою науковою організацією, яка розробляє та виготовляє унікальну, наукомістку, конкурентоздатну вогнетривку продукцію. Представлено огляд розробок, які виконано інститутом за останні 5 років.

*Бібліогр.: 52 назв.*

**90 лет ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 3—23.**

Статья посвящена 90-летию со дня основания ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО». На сегодняшний день институт является единственной в Украине специализированной научной организацией, которая разрабатывает и изготавливает уникальную, наукоемкую, конкурентоспособную огнеупорную продукцию. Представлен обзор разработок, выполненных институтом за последние 5 лет.

*Библиогр.: 52 назв.*

**90 years of PJSC “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, N. M. Kaznacheieva // Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”. 2017, no. 117, pp. 3—23.**

The article is devoted to the 90th anniversary of the founding of PJSC “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”. At present, the Institute is the only one specialized scientific organization in Ukraine that develops and produces a unique, high-tech, competitive refractory products. The review of the developments carried out by the Institute over the last 5 years is presented.

*Bibliogr.: 52 titles.*

**Дослідження впливу виду та кількості добавки оксиду хрому на властивості корундохромоксидцирконійсилкатних вогнетривів / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Ю. Є. Мішньова, К. І. Ку-**

пенко, Ю. О. Крахмаль // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 24—32.

Проведено дослідження впливу добавки пігментного оксиду хрому на властивості зразків корундохромоксидцирконійсилікатних вогнетривів з масовою часткою 30 та 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , які отримані методом напівсухого пресування. Встановлено, що оптимальною кількістю пігментного оксиду хрому у зразках, виготовлених з шихт з 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка забезпечує досягнення близьких показників властивостей порівняно із зразками без цього компоненту, слід вважати 10 %, а у зразках, виготовлених з шихт з 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , — 6 %. Показники властивостей зразків з 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що містять 10 % пігментного оксиду хрому: масова частка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 62,7 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 30,3 %,  $\text{ZrO}_2$  — 5,8 %, відкрита пористість 22,6 %, уявна щільність 3,27 г/см<sup>3</sup>, границя міцності при стисненні 123 Н/мм<sup>2</sup>, термостійкість за режимом 950 °С — вода 4 теплосміни, залишкові зміни розмірів за температури 1650 °С, витримці 2 год — 0 %. Показники властивостей зразків з 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що містять 6 % пігментного оксиду хрому: масова частка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 76,4 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 15,2 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6,1 %, відкрита пористість 22,4 %, уявна щільність 3,17 г/см<sup>3</sup>, межа міцності при стисненні 145 Н/мм<sup>2</sup>, термостійкість за режимом 950 °С — вода 4 теплосміни, залишкові зміни розмірів за температури 1650 °С, витримці 2 год — 0 %. Одержані результати використано при виготовленні виробів для скловарної печі промислової установки виробництва скловолокна зі скла «Е».

*Бібліогр.: 12 назв.*

**Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсилікатных огнеупоров / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Ю. Е. Мишнев, К. И. Куценко, Ю. А. Крахмаль // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 24—32.**

Проведены исследования влияния добавки пигментного оксида хрома на свойства образцов корундохромоксидцирконийсилікатных огнеупоров с массовой долей 30 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , полученных методом полусухого прессования. Установлено, что оптимальным количеством пигментного оксида хрома в образцах, изготовленных из шихт с 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивающим достижение близких показателей свойств по сравнению с образцами без этого компонента, следует считать 10 %, а в образцах, изготовленных из шихт с 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , — 6 %. Показатели свойств образцов с 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , содержащих 10 % пигментного оксида хрома: массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 62,7 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 30,3 %,  $\text{ZrO}_2$  — 5,8 %, открытая пористость 22,6 %, кажущаяся плотность 3,27 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 123 Н/мм<sup>2</sup>, термостойкость по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены, остаточные изменения размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч — 0 %. Показатели свойств образцов с 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , содержащих 6 % пигментного оксида хрома: массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 76,4 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 15,2 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6,1 %, открытая пористость 22,4 %, кажущаяся плотность 3,17 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 145 Н/мм<sup>2</sup>, термостойкость по режиму 950 °С — вода 4 теплосмены, остаточные изменения размеров

при температурі 1650 °С, выдержці 2 ч — 0 %. Полученные результаты использованы при изготовлении изделий для стекловаренной печи промышленной установки производства стекловолокна из стекла «Е».

*Библиогр.: 12 назв.*

**Research of kind and quantity of chromic oxide addition influence on alumina-chromia-zirconium silicate refractories properties / V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulyk, Yu. Ye. Mishnyova, K. I. Kushchenko, Yu. O. Krakhmal // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 24—32.**

Research of pigment chromic oxide addition influence on properties of alumina-chromia-zirconium silicate refractories samples with a mass part 30 and 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  got by the semidry pressing method is carried out. It is set, that in samples made from batch with 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  optimal quantity of pigment chromic oxide, which provide achieving close properties indexes compared to indexes of samples without this component should be considered 10 %, and in samples made from batch with 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 6 %. The properties indexes of samples with 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  containing 10 % pigment chromic oxide are: mass part of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 62.7 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 30.3 %,  $\text{ZrO}_2$  — 5.8 %, open porosity 22.6 %, apparent density 3.27 g/cm<sup>3</sup>, cold crushing strength 123 N/mm<sup>2</sup>, thermal shock resistance on the mode 950 °C — water 4 thermal cycles, residual changes of sizes at a temperature 1650 °C, exposition 2 hours 0 %. The properties indexes of samples with 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  containing 6 % pigment chromic oxide are: mass part of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 76.4 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 15.2 %,  $\text{ZrO}_2$  — 6.1 %, open porosity 22.4 %, apparent density 3.17 g/cm<sup>3</sup>, cold crushing strength 145 N/mm<sup>2</sup>, thermal shock resistance on the mode 950 °C — water 4 thermal cycles, residual changes of sizes at a temperature 1650 °C, exposition 2 hours 0 %. Obtained results are used at making of products for glass melting furnace of industrial lining for fiberglass production from E glass.

*Библиогр.: 12 titles.*

**Спеціальні віброліті мулітокремнеземисті вогнетриви із заданими властивостями для скловарних печей / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 33—42.**

Розроблено технології виготовлення спеціальних вібролітих великогабаритних мулітокремнеземистих і мулітокремнеземистих низькоцементних вогнетривів із заданими властивостями для кладки бокових стін та поду скловарних печей та інших місць застосування. Вивчено вплив кількості глинозему і каоліну кальцинованого фракції 3—0,5 мм на показники властивостей маси, сирцю і випалених (за температур 1350, 1400, 1450 °С) зразків, а також досліджено розтікання при вібрації мас, встановлено етапи структуроутворення та технологічні фактори, які забезпечують якісне віброліття виробів. Розроблені мулітокремнеземисті

і мулітокремнеземисті низькоцементні вогнетриви за показниками властивостей повністю відповідають заданим вимогам: масова частка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 52,58 і 53,83 %,  $\text{SiO}_2$  — 46,11 і 45,19 %,  $\text{CaO}$  — 0,09 і 1,12 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,10 і 1,06 %; уявна щільність — 2,21 г/см<sup>3</sup>, відкрита пористість — 20,2 і 20,3 %, границя міцності при стисненні — 68 і 69 Н/мм<sup>2</sup>, теплопровідність (за 400—800 °С) 1,237—1,637 Вт/(м·К).

*Бібліогр.: 11 назв.*

**Специальные вибролитые муллитокремнеземистые огнеупоры с заданными свойствами для стекловаренных печей / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 33—42.**

Разработаны технологии изготовления специальных вибролитых крупногабаритных муллитокремнеземистых и муллитокремнеземистых низькоцементных огнеупоров с заданными свойствами для кладки боковых стен и подины стекловаренных печей и других мест применения. Изучено влияние количества глинозема и каолина кальцинированного фракции 3—0,5 мм на показатели свойств массы, сырца и обожженных (при температурах 1350, 1400, 1450 °С) образцов, а также исследована растекаемость при вибрации масс, установлены этапы структурообразования и технологические факторы, обеспечивающие качественное вибролитые изделий. Разработанные муллитокремнеземистые и муллитокремнеземистые низькоцементные огнеупоры по показателям свойств полностью отвечают заданным требованиям: массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 52,58 и 53,83 %,  $\text{SiO}_2$  — 46,11 и 45,19 %,  $\text{CaO}$  — 0,09 и 1,12 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,10 и 1,06 %; кажущаяся плотность — 2,21 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость — 20,2 и 20,3 %, предел прочности при сжатии — 68 и 69 Н/мм<sup>2</sup>, теплопроводность (при 400—800 °С) — 1,237—1,637 Вт/(м·К).

*Библиогр.: 11 назв.*

**Special vibrocast mullite-siliceous refractories with the given properties for glass melting furnaces / V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulik, S. V. Chaplianko, L. P. Tkachenko // *Collection of scientific papers of PJSC «THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY»*. 2017, no. 117, pp. 33—42.**

Technologies have been developed for the production of special vibrocast large-sized mullite-siliceous and mullite-siliceous low-cement refractories with specified properties for the laying of side walls and the bottom of glass melting furnaces and other place of applications. The influence of the amount alumina and calcined kaolin fraction 3—0.5 mm on the properties of mass, raw and firing (at temperatures of 1350, 1400, 1450 °С) samples have been researched, and also the flow at vibration has been studied, stages of structure formation and technological factors, providing qualitative vibrocasting of products, have been determined. The developed mullite-siliceous and mullite-siliceous low-cement refractories in terms of properties fully meet the specified requirements: mass fraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 52.58 and 53.83 %,

SiO<sub>2</sub> — 46.11 and 45.19 %, CaO — 0.09 and 1.12 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.10 and 1.06 % ; apparent density — 2.21 g/cm<sup>3</sup>, open porosity — 20.2 and 20.3 %, cold crushing strength — 68 and 69 N/mm<sup>2</sup>, thermal conductivity (at 400—800 °C) — 1.237—1.637 W/(m·K).

*Bibliogr.: 11 titles.*

**Дослідження впливу кількості етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцнісні властивості невипалених магnezіально-вуглецевих вогнетривів / О. М. Борисенко, С. М. Логвінков // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВИВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 43—48.**

При використанні повного факторного експерименту досліджено вплив кількості модифікаторів: етилсилікату ( $Z_1 = 0,5 \div 1,5 \%$ ), золю на його основі ( $Z_2 = 0,25 \div 0,75 \%$ ) та рідкої фенолформальдегідної смоли ( $Z_3 = 3,0 \div 4,0 \%$ ) на характеристики міцності периклазовуглецевих матеріалів. Встановлено, що для отримання міцних невипалених периклазовуглецевих вогнетривів у склад шихти необхідно вводити максимальну кількість фенолформальдегідної смоли (4 %) та етилсилікату (1,5 %) і мінімальну кількість золю на основі етилсилікату (0,25 %).

*Бібліогр.: 17 назв.*

**Исследование влияния количества этилсиликата, золя на его основе и фенолформальдегидной смолы на прочностные свойства безобжиговых магnezіально-углеродистых огнеупоров / О. Н. Борисенко, С. М. Логвинков // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВИВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 43—48.**

При использовании полного факторного эксперимента исследовано влияние количества модификаторов: этилсиликата ( $Z_1 = 0,5 \div 1,5 \%$ ), золя на его основе ( $Z_2 = 0,25 \div 0,75 \%$ ) и жидкой фенолформальдегидной смолы ( $Z_3 = 3,0 \div 4,0 \%$ ) на прочность периклазоуглеродистых материалов. Установлено, что для получения прочных безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупоров в состав шихты необходимо вводить максимальное количество фенолформальдегидной смолы (4 %), этилсиликата (1,5 %) и минимальное количество золя на основе этилсиликата (0,25 %).

*Библиогр.: 17 назв.*

**Investigation of the influence of the amount of ethylsilicate, sol based on it and phenol-formaldehyde resin on the strength properties of non-pergarnic magnesia carbon refractories / O. N. Borisenko, S. M. Logvinkov // *Collection of scientific papers of PJSC «THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY»*. 2017, no. 117, pp. 43—48.**

Using the full factorial experiment, the influence of the number of modifiers: ethylsilicate ( $Z_1 = 0.5 \div 1.5 \%$ ), sol based on it ( $Z_2 = 0.25 \div 0.75 \%$ ) and liquid phenol formaldehyde resin ( $Z_3 = 3.0 \div 4.0 \%$ ) on the strength of periclase-carbonaceous materials. It has been established that in order to



obtain strong non-perliquid periclase-carbon refractories, the maximum amount of phenol-formaldehyde resin (4 %), ethylsilicate (1.5 %) and the minimum amount of sol based on ethylsilicate (0.25 %) should be included in the charge composition.

*Bibliogr.: 17 titles.*

**Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки / О. В. Саввова, С. М. Логвінков, О. В. Бабіч, Л. С. Кураш // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 49—62.**

У роботі досліджено особливості кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в умовах термічної обробки. Виявлено фактори, які обумовлюють формування тонкодисперсної об'ємно закристалізованої структури в умовах двостадійної термічної обробки для забезпечення високого рівня механічної та термічної міцності матеріалів.

*Бібліогр.: 13 назв.*

**Исследование фазовых превращений и особенностей кристаллизации муллито-кордиеритовых материалов в зависимости от условий их термической обработки / О. В. Саввова, С. М. Логвинков, Е. В. Бабич, Л. С. Кураш // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 49—62.**

В работе исследованы особенности кристаллизации муллито-кордиеритовых материалов в условиях термической обработки. Выявлены факторы, которые обуславливают формирование тонкодисперсной объемно закристаллизованной структуры в условиях двухстадийной термической обработки для обеспечения высокого уровня механической и термической прочности материалов.

*Библиогр.: 13 назв.*

**Investigation of phase transformations and crystallization features of mullite-cordierite materials, depending on the conditions of their heat treatment / O. V. Savvova, S. M. Logvinkov, O. V. Babich, L. S. Kurash // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*. 2017, no. 117, pp. 49—62.**

The features of the mullite-cordierite materials crystallization under conditions of heat treatment were investigated in the given work. Factors that determine the formation of a fine-dispersed volume-crystallized structure under conditions of a two-stage heat treatment to ensure a high level of mechanical and thermal strength of materials were established.

*Bibliogr.: 13 titles.*

**Дослідження впливу виду та кількості добавки нових активних глиноземів на властивості виробів із низькоцементної корундової**

хромвмісної бетонної маси / І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, О. Б. Процак, Л. В. Белік // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 63—75.

Досліджено вплив добавки нових активних глиноземів (марок NABALOX NO 635 і NABALOX NO 713-10 MF) та її кількості на властивості невипалених і випалених за температури 1580 °С зразків. Встановлено, що міцність при стисненні невипалених зразків залежно від виду та кількості добавки активного глинозему є максимальною при введенні 5 % добавки активного глинозему марки NABALOX NO 635. Після високотемпературного випалу найбільш щільна структура формується у зразків цього складу, про що свідчать їх показники властивостей: відкрита пористість 23,3 %, уявна щільність 3,03 г/см<sup>3</sup>, міцність при стисненні 115 Н/мм<sup>2</sup>. В результаті виконаних досліджень удосконалено технологію виготовлення методом вібролиття виробів із низькоцементної корундової хромвмісної бетонної маси шляхом введення в неї добавки нового активного глинозему марки NABALOX NO 635 замість глинозему марки СТС-40. Ця технологія забезпечує отримання виробів з більшою міцністю при стисненні (115 проти 104 Н/мм<sup>2</sup>) і більшою уявною щільністю (3,03 проти 3,02 г/см<sup>3</sup>) при практично рівних значеннях відкритої пористості порівняно з цими характеристиками виробів, що раніше виготовлялись та містять добавку активного глинозему марки СТС-40. Виходячи з економічної доцільності, а також доступності та можливості придбання глинозему марки NABALOX NO 635 малими партіями на внутрішньому сировинному ринку (фірма «Nabaltec AG», Німеччина, має представництво в Україні), використання його для виготовлення низькоцементної корундової хромвмісної бетонної маси має перевагу порівняно з раніше застосовуваним активним глиноземом марки СТС-40 фірми «Almatis GmbH» (Німеччина). За результатами виконаних досліджень розроблено нормативну документацію, згідно з якою в умовах дослідного виробництва інституту виготовлено натурні зразки виробів, які характеризуються високими показниками властивостей: границя міцності при стисненні після твердіння у вологих умовах протягом 7 діб 63 Н/мм<sup>2</sup>, відкрита пористість 23,3 %, уявна щільність 3,03 г/см<sup>3</sup>, міцність при стисненні 94 Н/мм<sup>2</sup> після випалу за температури 1580 °С.

*Бібліогр.: 15 назв.*

**Исследование влияния вида и количества добавки новых активных глиноземов на свойства изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы / И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белік // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 63—75.**

Исследовано влияние добавки новых активных глиноземов (марок NABALOX NO 635 и NABALOX NO 713-10 MF) и ее количества на свойства безобжиговых и обожженных при температуре 1580 °С образцов. Установлено, что прочность при сжатии безобжиговых образцов в зависимости от вида и количества добавки активного глинозема является максимальной при введении 5 % добавки активного глинозема марки NABALOX NO 635.

После высокотемпературного обжига наиболее плотная структура формируется у образцов этого состава, о чем свидетельствуют их показатели свойств: открытая пористость 23,3 %, кажущаяся плотность 3,03 г/см<sup>3</sup>, прочность при сжатии 115 Н/мм<sup>2</sup>. В результате выполненных исследований усовершенствована технология изготовления методом вибролитья изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы путем введения в нее добавки нового активного глинозема марки NABALOX NO 635 вместо глинозема марки СТС-40. Эта технология обеспечивает получение изделий с большей прочностью при сжатии (115 против 104 Н/мм<sup>2</sup>) и большей кажущейся плотностью (3,03 против 3,02 г/см<sup>3</sup>) при практически равных значениях открытой пористости по сравнению с этими характеристиками ранее производимых изделий, содержащих добавку активного глинозема марки СТС-40. Исходя из экономической целесообразности, а также доступности и возможности приобретения глинозема марки NABALOX NO 635 малыми партиями на внутреннем сырьевом рынке (фирма «Nabaltec AG», Германия, имеет представительство в Украине), использование его для изготовления низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы является более предпочтительным по сравнению с ранее применяемым активным глиноземом марки СТС-40 фирмы «Almatis GmbH» (Германия). По результатам выполненных исследований разработана нормативная документация, согласно которой в условиях опытного производства института изготовлены натурные образцы изделий, характеризующихся высокими показателями свойств: предел прочности при сжатии после твердения во влажных условиях в течение 7 суток 63 Н/мм<sup>2</sup>, открытая пористость 23,3 %, кажущаяся плотность 3,03 г/см<sup>3</sup>, прочность при сжатии 94 Н/мм<sup>2</sup> после обжига при температуре 1580 °С.

*Библиогр.: 15 назв.*

**Influence investigation of the type and amount of the new active aluminas addition on the properties of products from low-cement corundum chromium-containing castable mass / I. G. Shulik, T. G. Galchenko, E. B. Protsak, L. V. Belik // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 63—75.**

The influence of new active aluminas addition (NABALOX NO 635 and NABALOX NO 713-10 MF) and its amount on the properties of non-burning and fired at 1580 °С samples has been studied. It was established that, the compressive strength of non-burning samples, depending on the type and amount of the active alumina addition, is maximal when 5 % of the active alumina NABALOX NO 635 is added. After high-temperature firing, the densest structure is formed in the samples of this composition, as evidenced by their indices properties: open porosity of 23.3 %, apparent density of 3.03 g/cm<sup>3</sup>, compressive strength of 115 N/mm<sup>2</sup>. As a result of the carried out researches, the technology of products manufacturing by vibrocasting method from the low-cement corundum chromium-containing castable mass has been improved by adding the new active alumina of NABALOX NO 635 instead alumina grade of СТС-40. This technology provides manufacturing

of products with higher compressive strength (115 vs. 104 N/mm<sup>2</sup>) and a larger apparent density (3.03 vs. 3.02 g/cm<sup>3</sup>) with substantially equal open porosity values compared to those of earlier manufactured products containing of active alumina addition grade of CTC-40. Based on the economic feasibility, as well as the availability and the possibility of purchasing NABALOX NO 635 alumina in small batches on the domestic raw materials market (“Nabaltec AG”, Germany, has a representative office in Ukraine), its use for manufacture of the low-cement corundum chromium-containing castable mass is more preferable compared to with the previously used active alumina grade of CTC-40 produced by “Almatis GmbH” (Germany). As a result of the carried out researches, normative documentation has been developed. According to this documentation, in the conditions of PJSC “UKRNPIO NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” full-scale samples of products characterized by high properties were produced: compressive strength after hardening in humid conditions for 7 days of 63 N/mm<sup>2</sup>, open porosity of 23.3 %, an apparent density of 3.03 g/cm<sup>3</sup>, compressive strength after firing at a temperature of 1580 °C of 94 N/mm<sup>2</sup>.

*Bibliogr.: 15 titles.*

**Вплив співвідношення між високоглиноземистим цементом та дисперсним нормальним електроплавленим корундом на властивості мулітокорундової бетонної суміші та зразків із неї / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, Л. О. Бабкіна, Л. К. Савіна, Л. М. Щербак, А. С. Тінігин // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 76—83.**

Виконано дослідження впливу співвідношення між високоглиноземистим цементом марки ВГЦ-73 і дисперсним нормальним електроплавленим корундом на властивості мулітокорундової бетонної суміші марки МКБС. Як результат досліджень показано доцільність зниження кількості високоглиноземистого цементу марки ВГЦ-73 з питомою поверхнею більше 7000 см<sup>2</sup>/г від 20 до 15 % і збільшення кількості дисперсного нормального електроплавленого корунду від 10 до 15 % у складі мулітокорундової бетонної суміші марки МКБС. Це сприяє підвищенню міцності зразків із бетону після термообробки за температури 1450 °C на 44 % (від 104 до 150 Н/мм<sup>2</sup>), вогнетривкості на 60 °C (від 1660 до 1720 °C) і термостійкості на 30 % (від 7 до 9 тепловмін) при збереженні протягом тривалого часу живучості бетонної маси і зниженню собівартості продукції. Виготовлення мулітокорундової бетонної суміші марки МКБС удосконаленого складу впроваджено в ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО».

*Бібліогр.: 9 назв.*

**Влияние соотношения между высокоглиноземистым цементом и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства мулитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, Л. К. Савина, Л. М. Щербак, А. С. Ти-**

**тинин // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 76—83.**

Выполнены исследования влияния соотношения между высокоглиноземистым цементом марки ВГЦ-73 и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства муллитокорундовой бетонной смеси марки МКВС. В результате исследований показана целесообразность снижения количества высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью более 7000 см<sup>2</sup>/г от 20 до 15 % и увеличения количества дисперсного нормального электроплавленного корунда от 10 до 15 % в составе муллитокорундовой бетонной смеси марки МКВС. Это способствует повышению прочности образцов из бетона после термообработки при температуре 1450 °С на 44 % (от 104 до 150 Н/мм<sup>2</sup>), огнеупорности на 60 °С (от 1660 до 1720 °С) и термостойкости на 30 % (от 7 до 9 теплосмен) при сохранении длительного времени живучести бетонной массы и снижению себестоимости продукции. Изготовление муллитокорундовой бетонной смеси марки МКВС усовершенствованного состава внедрено в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

*Библиогр.: 9 назв.*

**The influence of high alumina cement and disperse brown fused corundum ratio on the properties of mullite corundum concrete and samples from it / V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, L. A. Babkina, L. K. Savina, L. M. Scherbak, A. S. Tinigin // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*. 2017, no. 117, pp. 76—83.**

The influence researches of high alumina cement brand of “VGTS-73” and disperse brown fused corundum ratio on the properties of mullite corundum concrete brand of “МКВС” have been carried out. As a result of carried out researches the expediency of amount decreasing of the high alumina cement brand of “VGTS-73” with specific surface area of 7000 cm<sup>2</sup>/g from 20 to 15 % and amount increasing of the disperse brown fused corundum from 10 to 15 % in the composition of mullite corundum concrete brand of “МКВС” has been determined. It promotes to strength increasing of samples from this concrete after thermal treatment at a temperature of 1450 °С by 44 % (from 104 up to 150 N/mm<sup>2</sup>), refractoriness by 60 °С (from 1660 up to 1720 °С) and thermal shock resistance by 30 % (from 7 up to 9 thermal cycles) at preservation of long working time of the concrete mix, as well as to decreasing of production costs. Manufacturing of the mullite corundum concrete brand of “МКВС” with improved composition was put into production at the PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”.

*Bibliogr.: 9 titles.*

**Дослідження пресованості низькоцементної корундової бетонної маси з добавкою оксиду хрому залежно від вологості і тиску пресування / В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, О. Б. Процак, Л. В. Белік // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 84—93.**

Досліджено пресованість маси конкретного складу — низькоцементної корундової бетонної маси з добавкою оксиду хрому залежно від її вологості (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %) і питомого тиску пресування (50, 75, 100 Н/мм<sup>2</sup>). Встановлено оптимальну вологість формувальної маси (3,0—3,5 %) і тиск пресування (100 Н/мм<sup>2</sup>), які забезпечують отримання свіжесформованих зразків з уявною щільністю 3,14 г/см<sup>3</sup>, висушених (після твердіння у вологих умовах протягом 7 діб) — з уявною щільністю 3,03—3,04 г/см<sup>3</sup> і уявною щільністю, відкритою пористістю і межею міцності при стисненні випалених зразків відповідно 2,97—2,98 г/см<sup>3</sup>, 24,8—25,0 %, 80—83 Н/мм<sup>2</sup>. Отримані результати досліджень можуть бути використані на підприємствах — виробниках технічного вуглецю при виготовленні напівсухим пресуванням або набиванням виробів із сухих сумішей, що містять усі необхідні компоненти мас, які поставляє їм ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». Набивання виробів, як і пресування, необхідно здійснювати до отримання уявної щільності свіжесформованого сирцю не менше 3,14 г/см<sup>3</sup>.

*Бібліогр.: 12 назв.*

**Исследование прессуемости низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома в зависимости от влажности и давления прессования / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белик // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 84—93.**

Исследована прессуемость массы конкретного состава — низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома в зависимости от ее влажности (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %) и удельного давления прессования (50, 75, 100 Н/мм<sup>2</sup>). Установлены оптимальная влажность формовочной массы (3,0—3,5 %) и давление прессования (100 Н/мм<sup>2</sup>), обеспечивающие получение свежесформованных образцов с кажущейся плотностью 3,14 г/см<sup>3</sup>, высушенных (после твердения во влажных условиях в течение 7 суток) — с кажущейся плотностью 3,03—3,04 г/см<sup>3</sup> и кажущейся плотностью, открытой пористостью и пределом прочности при сжатии обожженных образцов соответственно 2,97—2,98 г/см<sup>3</sup>, 24,8—25,0 %, 80—83 Н/мм<sup>2</sup>. Полученные результаты исследований могут быть использованы на предприятиях — производителях технического углерода при изготовлении полусухим прессованием или набивкой изделий из поставляемых им ПАО «УКРНДИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» сухих смесей, содержащих все необходимые компоненты масс. Набивку изделий, как и прессование, необходимо осуществлять до получения кажущейся плотности свежесформованного сырца не менее 3,14 г/см<sup>3</sup>.

*Библиогр.: 12 назв.*

**Investigation of the compressibility of low-cement corundum castable with the addition of chromium oxide depending on moisture and pressing pressure / V. V. Primachenko, I. G. Shulik, T. G. Galchenko, E. B. Protsak, L. V. Belik // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*. 2017, no. 117, pp. 84—93.**

The mass compressibility of composition low-cement corundum castable with an addition of chromium oxide, depending on its moisture (2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 %) and specific pressing pressure (50, 75, 100 N/mm<sup>2</sup>) has been investigated. The optimum moisture of the forming mass (3.0—3.5 %) and the pressing pressure (100 N/mm<sup>2</sup>), which ensure the production of fresh-formed samples with an apparent density of 3.14 g/cm<sup>3</sup>, dried (after hardening in humid conditions for 7 days) with an apparent density of 3.03—3.04 g/cm<sup>3</sup>, and fired samples with an apparent density, open porosity and compressive strength, respectively, of 2.97—2.98 g/cm<sup>3</sup>, 24.8—25.0 %, 80—83 N/mm<sup>2</sup>, were established. The obtained research results can be used at the enterprises producing carbon black for the products manufacture by semidry pressing or ramming methods from the delivered by PJSC “UKRNIO NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” dry mixtures containing all the necessary mass components. The products ramming, as well as pressing, must be carried out up to obtain an apparent density of fresh-formed green not less than 3.14 g/cm<sup>3</sup>.

*Bibliogr.: 12 titles.*

**Дослідження кількості і складу склофазы хімічним методом аналізу у зразках діоксидцирконієвої набивної маси на фосфатній зв'язці після термообробки в діапазоні температур 800—2200 °С / Д. А. Шишковський, В. В. Примаченко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*, 2017. № 117. С. 94—106.**

Розроблено та атестовано методику виділення склофазы та визначення її кількості хімічним методом аналізу в діоксидцирконієвих вогнетривах на фосфатній зв'язці після їх термообробки. Розроблена методика забезпечує високу збіжність і відтворюваність результатів визначення кількості склофазы. З використанням відомих стандартних методів хімічного аналізу визначено хімічний склад склофазы в зразках із набивної маси на основі ZrO<sub>2</sub>, стабілізованого комбінованою добавкою СаО і MgO, після термообробки. Встановлено, що після термообробки зразків за температури 1200 °С утворюється склофаза, склад і кількість якої практично не змінюються аж до температури термообробки 1750 °С включно. Склофаза, кількість якої після термообробки за температур 1200—1750 °С становить 4,52—5,10 %, складається переважно з Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, СаО і MgO, вміст ZrO<sub>2</sub> є незначним. З підвищенням температури термообробки до 2000—2200 °С спостерігається зміна хімічного складу склофазы внаслідок випаровування Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> і збільшення вмісту ZrO<sub>2</sub>. Після термообробки за температур 2000—2200 °С спостерігається поступове зменшення кількості склофазы аж до 1,17 % за рахунок її часткової кристалізації при охолодженні зразків.

*Бібліогр.: 18 назв.*

**Исследование количества и состава стеклофазы химическим методом анализа в образцах диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке после термообработки в диапазоне температур 800—2200 °С /**

**Д. А. Шишковский, В. В. Примаченко // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 94—106.**

Разработана и аттестована методика выделения стеклофазы и определения ее количества химическим методом анализа в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке после их термообработки. Разработанная методика обеспечивает высокую сходимость и воспроизводимость результатов определения количества стеклофазы. С использованием известных стандартных методов химического анализа определен химический состав стеклофазы в образцах из набивной массы на основе  $ZrO_2$ , стабилизированного комбинированной добавкой  $CaO$  и  $MgO$ , после термообработки. Установлено, что после термообработки образцов при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  образуется стеклофаза, состав и количество которой практически не изменяется вплоть до температуры термообработки  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  включительно. Стеклофаза, количество которой после термообработки при температурах  $1200\text{—}1750\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $4,52\text{—}5,10\%$ , состоит в основном из  $P_2O_5$ ,  $CaO$  и  $MgO$ , содержание  $ZrO_2$  является незначительным. С повышением температуры термообработки до  $2000\text{—}2200\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается изменение химического состава стеклофазы вследствие испарения  $P_2O_5$  и увеличения содержания  $ZrO_2$ . После термообработки при температурах  $2000\text{—}2200\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается постепенное уменьшение количества стеклофазы вплоть до  $1,17\%$  за счет ее частичной кристаллизации при охлаждении образцов.

*Библиогр.: 18 назв.*

**Investigation of the amount and composition of the glass phase by the chemical analysis method in samples of zirconium ramming mass on a phosphate binder after heat treatment in the temperature range  $800\text{—}2200\text{ }^\circ\text{C}$  / D. A. Shishkovsky, V. V. Primachenko // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 94—106.**

A procedure for isolating the glass phase and determining its quantity by a chemical method of analysis in zirconium refractories on a phosphate binder after their heat treatment has been developed and certified. The developed technique provides high convergence and reproducibility of the results of determining the amount of glass phase. The chemical composition of the glass phase in the samples from the printed mass based on  $ZrO_2$  stabilized by the combined addition of  $CaO$  and  $MgO$  after heat treatment is determined using known standard chemical analysis methods. It is established that after heat treatment of the samples at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , a glass phase is formed, the composition and amount of which practically does not change up to a heat treatment temperature of  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  inclusive. The glass phase, whose amount after quenching at  $1200\text{—}1750\text{ }^\circ\text{C}$  is  $4.52\text{—}5.10\%$ , consists mainly of  $P_2O_5$ ,  $CaO$  and  $MgO$ , the  $ZrO_2$  content is insignificant. With an increase in the heat treatment temperature to  $2000\text{—}2200\text{ }^\circ\text{C}$ , the chemical composition of the glass phase is observed due to the evaporation of  $P_2O_5$  and an increase in the  $ZrO_2$  content. After heat treatment at temperatures of  $2000\text{—}2200\text{ }^\circ\text{C}$ , a gradual decrease in the amount of glass phase is observed up to  $1.17\%$  due to its partial crystallization upon cooling of the samples.

*Bibliogr.: 18 titles.*



**Відпрацьовані кобальтвмісні каталізатори у ресурсозберігаючій технології вогнетривких цементів / О. О. Гамова, С. В. Левадна, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, О. П. Авдєєва, О. В. Костиркін // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 107—115.**

У статті наведено результати розробки складів глиноземистого та барійвмісного цементів з використанням як компонента, що містить алюміній, відпрацьованого кобальтвмісного каталізатора гідрування органічних сполук ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». Представлено хімічні і фазові склади досліджуваних композицій. Визначено фізико-механічні властивості і розрахункові температури плавлення кобальтвмісних цементів. На підставі проведених досліджень встановлено можливість отримання вогнетривких високоміцних цементів за ресурсозберігаючою технологією з використанням відпрацьованих кобальтвмісних каталізаторів гідрогенізаційних процесів.

*Бібліогр.: 14 назв.*

**Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов / О. А. Гамова, С. В. Левадная, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Е. П. Авдеева, О. В. Костыркин // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 107—115.**

В статье приведены результаты разработки составов глиноземистого и барийсодержащего цементов с применением в качестве алюминийсодержащего компонента отработанного кобальтсодержащего катализатора гидрирования органических соединений ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». Представлены химический и фазовый составы исследуемых композиций. Определены физико-механические свойства и расчетные температуры плавления кобальтсодержащих цементов. На основании проведенных исследований установлена возможность получения огнеупорных высокопрочных цементов по ресурсосберегающей технологии с использованием отработанных кобальтсодержащих катализаторов гидрогенизационных процессов.

*Бібліогр.: 14 назв.*

**Waste cobalt-containing catalysts in the resource-saving technology of refractory cements / O. A. Gamova, S. V. Levadna, G. N. Shabanova, A. N. Korohodskaya, O. P. Avdeyeva, O. V. Kostyrkin // *Collection of scientific papers of PJSC «THE URIN NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY»*. 2017, no 117, pp. 107—115.**

The article presents the results of the development of aluminous and barium-containing cements with the use of worn out cobalt-containing catalyst for the hydrogenation of organic compounds of PJSC “Severodonetsk Azot Association” as similar an aluminum-containing component. The chemical and phase compositions of the test compositions are presented. The physical and mechanical properties and design melting points of cobalt-containing cements are determined. Based on the of the conducted researches

it is established the possibility of obtaining refractory high-strength cements for resource-saving technology using worn out cobalt-containing catalysts of hydrogenation processes.

*Bibliogr.: 14 titles.*

**Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення / І. В. Луцюк, Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*, 2017. № 117. С. 116—124.**

Методом РФА встановлено, що основними кристалічними фазами в системі гіпс—вапно є гіпсу дводіат, портландит і кальцит. При введенні до складу в'язучого метаксаоліну, на рентгенограмі було зафіксовано присутність етрингіту. Метою дослідження є вибір оптимальних технологічних параметрів негашеного вапна для в'язучого в системі гіпс—вапно—метаксаолін на основі порівняльного аналізу фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композиційного каменю. Встановлено, що композиційне в'язуче з вапном швидкого гасіння має більшу міцність на 20—40 % (незалежно від умов тверднення), вищий коефіцієнт водостійкості та піддається меншим деформаційним змінам, ніж в'язуче з вапном середнього гасіння.

*Бібліогр.: 7 назв.*

**Исследование влияния вида извести на свойства композиционного вяжущего при различных условиях твердения / И. В. Луцюк, Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканский // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*, 2017. № 117. С. 116—124.**

Методом РФА установлено, что основными кристаллическими фазами в системе гипс—известь являются двухводный гипс, портландит и кальцит. При введении в состав вяжущего метаксаолина, на рентгенограмме было зафиксировано присутствие этрингита. Целью исследования является выбор оптимальных технологических параметров негашеной извести для вяжущего в системе гипс—известь—метаксаолин на основе сравнительного анализа физико-механических и эксплуатационных характеристик композиционного камня. Установлено, что композиционное вяжущее с известью быстрого гашения обладает большей прочностью на 20—40 % (независимо от условий твердения), более высоким коэффициентом водостойкости и подвергается меньшим деформационным изменениям, чем вяжущее с известью среднего гашения.

*Библіогр.: 7 назв.*

**Research lime type influence on composite binder properties in different curing conditions / I. Lutsyuk, Ya. Yakymchko, B. Chekanskiy // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*, 2017, no. 117, pp. 116—124.**

It was established by X-ray analysis that the main crystalline phases in the system gypsum—lime are calcium sulphate dihydrate, Portlandite and

Calcite. When metakaolin was added into the binder, Ettringite presence on the X-ray diffraction pattern was recorded. The purpose of the research is selection of optimal technological parameters of quicklime for binder in the system gypsum—lime—metakaolin based on comparative analysis of the physical-mechanical and working characteristics of composite stone. It was established that the composite binder with fast quenching lime has bigger strength of 20—40 % (regardless of curing conditions), higher water resistance coefficient and undergoes less deformation changes than the binder with medium quenching lime.

*Bibliogr.: 7 titles.*

**Зміцнення калій-магній-фосфатного цементу шляхом введення добавок волластоніту і шлаків металургійних комбінатів / С. Ю. Саснко, В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов, К. А. Улибкіна, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, І. В. Колодій // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 125—137.**

Вивчено механічну міцність при стисненні, структуру і фазовий склад калій-магній-фосфатного цементу з різною кількістю добавок (10, 15, 20 мас. %) волластоніту і шлаків Маріупольського металургійного комбінату, заводу «Запоріжсталь» і Дніпропетровського металургійного комбінату. Отриманий матеріал має однорідну структуру, яка представлена калій-магній-фосфатною матрицею з рівномірно розподіленими включеннями інших фаз. Встановлено, що границя міцності при стисненні  $\sigma_{ст}$  досягає максимуму в разі добавки 20 мас. % волластоніту (23,2 Н/мм<sup>2</sup>) і 20 мас. % шлаків Маріупольського металургійного комбінату (31,6 Н/мм<sup>2</sup>).

*Бібліогр.: 11 назв.*

**Упрочнение калий-магний-фосфатного цемента путем введения добавок волластонита и шлаков металлургических комбинатов / С. Ю. Саснко, В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов, Е. А. Улыбкина, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, И. В. Колодій // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 125—137.**

Изучена механическая прочность при сжатии, структура и фазовый состав калий-магний-фосфатного цемента с различным количеством добавок (10, 15, 20 мас. %) волластонита и шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината. Полученный материал имеет однородную структуру, которая представлена калий-магний-фосфатной матрицей с равномерно распределенными включениями других фаз. Установлено, что предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  достигает максимума при добавке 20 мас. % волластонита (23,2 Н/мм<sup>2</sup>) и 20 мас. % шлаков Мариупольского металлургического комбината (31,6 Н/мм<sup>2</sup>).

*Библиогр.: 11 назв.*

**Strengthening of potassium-magnesium-phosphate cement by adding additives of wollastonite and slag of metallurgical plants / S. Yu. Sayenko,**

V. A. Shkuropatenko, R. V. Tarasov, K. A. Ulybkina, L. M. Litvinenko, A. G. Myronova, I.V. Kolodiy // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 125—137.

The mechanical strength under compression, the structure and the phase composition of potassium-magnesium-phosphate cement with different amounts of additives (10, 15, 20 wt. %) of wollastonite and slag of the Mariupol metallurgical combine, "Zaporozhstal" plant and the Dnepropetrovsk metallurgical combine were studied. The resulting material has a homogeneous structure, which is represented by a potassium-magnesium-phosphate matrix with uniformly distributed inclusions of other phases. It is established that the compressive strength  $\sigma_c$  reaches a maximum with the addition of 20 wt. % wollastonite (23.2 N/mm<sup>2</sup>) and 20 wt. % of the slag Mariupol metallurgical combine (31.6 N/mm<sup>2</sup>).

*Bibliogr.: 11 titles.*

**Дослідження впливу часу витримки на реологічні властивості глиноземистих шликерів із диспергуючою та зміцнюючою добавками та властивості виготовлених з них зразків корундової кераміки / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, К. І. Куценко, Ю. О. Крахмаль, Ю. С. Мішньова, Е. Л. Карякіна // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 138—148.**

Досліджено вплив часу витримки на реологічні властивості шликерів та властивості виготовлених з них зразків корундової кераміки на основі глинозему марки MARTOXID MR70 з диспергуючою та зміцнюючою добавками (для виготовлення тонкостінних виробів) і тільки з диспергуючою добавкою (для виготовлення товстостінних виробів). Встановлено, що час витримки впливає на реологічні властивості шликерів. Динамічна в'язкість шликерів поступово знижується при збільшенні часу витримки до 24 год за рахунок руйнування агрегатів, з яких складаються частки вихідного глинозему, і досягає при цьому свого мінімального значення. При збільшенні часу витримки шликерів понад 24 год їх динамічна в'язкість поступово підвищується за рахунок утворення коагуляційно-конденсаційної структури в шликері з комбінованою добавкою (диспергуючою і зміцнюючою) та коагуляційної структури в шликері, що містить тільки диспергуючу добавку, та в шликері без добавок, і цей процес не закінчується при прийнятому в наших дослідженнях часі витримки 672 год. Однак зазначені структури в усіх трьох шликерах є неміцними і легко практично повністю руйнуються навіть при незначному механічному впливі, і такі шликери є придатними для виготовлення з них якісних виробів. Зразки, виготовлені із шликерів з витримкою 24 год і 720 год, мають практично однакові властивості, тобто збільшення часу витримки понад 24 год не впливає на властивості зразків. Свіжоприготовлені шликери також є придатними для отримання якісної продукції, і встановлювати час витримки шликерів необхідно з урахуванням розмірів і конфігурації виробів, умов їх служби та обсягів виготовлення. Електронномікроскопічними дослідженнями встановлено, що підвищення стійкості до осідання

шликера, який містить зміцнюючу добавку, пов'язано з утворенням в цьому шликері геліоподібної речовини, яка оболікає частки глинозему і тим самим перешкоджає його осіданню.

*Бібліогр.: 10 назв.*

**Исследование влияния времени выдержки на реологические свойства глиноземистых шликеров с диспергирующей и упрочняющей добавками и свойства изготовленных из них образцов корундовой керамики / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль, Ю. Е. Мишнева, Э. Л. Карякина // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 138—148.**

Исследовано влияние времени выдержки на реологические свойства шликеров и свойства изготовленных из них образцов корундовой керамики на основе глинозема марки MARTOXID MR70 с диспергирующей и упрочняющей добавками (для изготовления тонкостенных изделий) и только с диспергирующей добавкой (для изготовления толстостенных изделий). Установлено, что время выдержки оказывает существенное влияние на реологические свойства шликеров. Динамическая вязкость шликеров постепенно снижается при увеличении времени выдержки до 24 ч за счет разрушения агрегатов, из которых состоят частицы исходного глинозема, и достигает при этом своего минимального значения. При увеличении времени выдержки шликеров более 24 ч их динамическая вязкость постепенно повышается за счет образования коагуляционно-конденсационной структуры в шликере с комбинированной добавкой (диспергирующей и упрочняющей) и коагуляционной структуры в шликере, содержащем только диспергирующую добавку, и в шликере без добавок, и этот процесс не заканчивается при принятом в наших исследованиях времени выдержки 672 ч. Однако указанные структуры во всех трех шликерах являются непрочными и легко практически полностью разрушаются даже при незначительном механическом воздействии, и такие шликеры являются пригодными для изготовления из них качественных изделий. Образцы, изготовленные из шликеров с выдержкой 24 ч и 720 ч, имеют практически одинаковые свойства, т. е. увеличение времени выдержки более 24 ч не оказывает влияния на свойства образцов. Свежеприготовленные шликеры также являются пригодными для получения качественной продукции, и устанавливать время выдерживания шликеров необходимо с учетом размеров и конфигурации изделий, условий их службы и объемов изготовления. Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что повышение устойчивости к оседанию шликера, содержащего упрочняющую добавку, связано с образованием в этом шликере гелевидного вещества, которое оболікаивает частицы глинозема и тем самым препятствует его оседанию.

*Бібліогр.: 10 назв.*

**Researche influence of holding time on the rheological properties of alumina slips containing with dispersing and hardening additives and the properties of corundum ceramics samples which made from them /**

V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, K. I. Kushchenko, Yu. A. Krakhmal, Yu. Ye. Mishnyova, E. L. Karyakina // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 138—148.

The researches influence of holding time on the rheological properties of the slips and the properties of corundum ceramics samples based on alumina of the MARTOXID MR70 brand with dispersing and hardening additives (for casting thin-walled products) and only with the dispersing additive (for casting of thick-walled products) which made of them were carried out. The holding time has a significant effect on the rheological properties of the slips were established. The destruction of aggregates in initial alumina on particles were beginning with increasing the holding time the slips to 24 hours as a result the dynamic viscosity of these slips decreases and reaches a minimum value. In the slips with combined additive (dispersing and hardening) with increasing the holding time more than 24 hours beginning the formation of a coagulation-condensation structure. In the slip with only a dispersing additive and in the slips without additive beginning the formation of a coagulation structure the dynamic viscosity of the slips increases and this process does not end at 672 hours. However, these structures. With a little mechanical mixing in all three slips their structure are fragile and easily almost completely destroyed and such slips are suitable for making quality products from them. The samples which made from the slips after a holding time of 24 hours and 720 hours have practically the same properties, so the increasing the holding time for more than 24 hours does not affect the properties of the samples. For making quality products the fresh slips are also suitable and it is necessary to choose the holding time of slips according to the size and configuration of products, their service conditions and production volumes. According to the electronicmicroscopic studies the formation a gel-like substance that envelops alumina particles and thereby prevents its settling in the slip which contains the hardening additive.

*Bibliogr.: 10 titles.*

Дослідження нових видів глиноземів з метою їх використання для виготовлення високовогнетривкої особливощільної корундової кераміки методом шликерного лиття / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, К. І. Кушченко, Ю. О. Крахмаль, Ю. Є. Мішньова, Е. Л. Карякіна // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 149—159.

Проведеними дослідженнями встановлено, що використання глиноземів марок А 16 SG і А 1000 SG в поєднанні з диспергуючою добавкою, зокрема з добавкою на основі карбонової кислоти, забезпечує отримання методом шликерного лиття в гіпсові форми якісної високовогнетривкої корундової особливощільної кераміки після випалу за 1580 °С з вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — не менше 99,5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — не більше 0,05 %,  $\text{MgO}$  — не більше 0,25% і відкритою пористістю не більше 0,8%.

*Бібліогр.: 9 назв.*

**Исследование новых видов глинозёмов с целью их использования для изготовления высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль, Ю. Е. Мишнева, Э. Л. Карякина // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 149—159.**

На основании проведенных исследований установлено, что использование глинозёмов марок А 16 SG и А 1000 SG в сочетании с диспергирующими добавками, в частности с добавкой на основе карбоновой кислоты, обеспечивает получение методом шликерного литья в гипсовые формы качественной высокоогнеупорной корундовой особоплотной керамики после обжига при 1580 °С с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — не менее 99,5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — не более 0,05 %,  $\text{MgO}$  — не более 0,25 % и открытой пористостью не более 0,8 %.

*Библиогр.: 9 назв.*

**Researche influence of holding time on the rheological properties of alumina slips containing with dispersing and hardening additions and the properties of corundum ceramics samples which made from them / V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, K. I. Kushchenko, Yu. A. Krakhmal, Yu. Ye. Mishnyova, E. L. Karyakina // *Collection of scientific papers of PJSC «THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY»*. 2017, no. 117, pp. 149—159.**

It was established that the using of alumina А 16 SG and А 1000 SG brands in combination with dispersing additives, in particular with a carboxylic acid based additive, for production by slip casting into gypsum molds of qualitative highrefractory corundum highdensity ceramics with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content — not less than 99.5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — not more than 0.05 %,  $\text{MgO}$  — no more than 0.25 % and open porosity not more than 0.8 % after firing at 1580 °С are suitable.

*Bibliogr.: 9 titles.*

**Будова системи  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$  і значення її в технології технічної кераміки / Я. М. Пітак, Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, О. Я. Пітак, М. А. Чиркіна, А. П. Гребенюк, Б. А. Карпутін // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 160—166.**

Встановлено співіснуючі фази в системі  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$ . Наведено елементарні трикутники системи  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$ , їх відносні площі та ступінь асиметрії. Надано геометро-топологічну характеристику фаз системи. Визначено області складів системи, найбільш перспективні в технології технічної кераміки.

*Библиогр.: 8 назв.*

**Строение системы  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$  и значение ее в технологии технической керамики / Я. Н. Питак, Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок,**

**О. Я. Пятак, М. А. Чиркина, А. П. Гребенюк, Б. А. Карпутин // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 160—166.**

Установлены сосуществующие фазы в системе  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$ . Приведены элементарные треугольники системы  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$ , их относительные площади и степень асимметрии. Приведена геометро-топологическая характеристика фаз системы. Определены области составов системы, наиболее перспективные в технологии технической керамики.

*Бібліогр.: 8 назв.*

**Structure of the system  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$  and its importance in the technology of technical ceramics / Ya. N. Pitak, G. V. Lisachuk, R. V. Krivobok, O. Ya. Pitak, M. A. Chirkina, A. P. Grebenyuk, B. A. Karputin // Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”. 2017, no. 117, pp. 160—166.**

Coexisting phases in the system  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$  are established. The elementary triangles, their relative area and asymmetry degree of the system  $\text{SrO—SiO}_2\text{—TiO}_2$  are given. Geometrical-topological characteristics of the phases of the system are given. The areas of composition of the system, the most promising in technology of technical ceramics, are determined.

*Bibliogr.: 8 titles.*

**Вплив способу отримання радіопрозорої кераміки на основі системи  $\text{SrO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  на її властивості / Є. В. Чефранов, О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, Г. В. Лисачук, І. О. Гусарова // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 167—175.**

Представлено результати дослідження зразків радіопрозорої кераміки на основі системи  $\text{SrO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , які виготовлено одностадійним і двостадійним способами. Порівняльний аналіз їх характеристик спікання і діелектричних властивостей показав, що матеріали, отримані двостадійним способом, характеризуються порівняно високим ступенем спікання ( $W = 2,72 \div 3,97\%$ ,  $P_{\text{ув}} = 2901 \div 3180 \text{ кг/м}^3$ ), задовільними значеннями тангенсу діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta = 0,000258 \div 0,000313$ ), проте їх діелектрична проникність ( $\epsilon = 12,11 \div 14,38$ ) не досягає заданого рівня. Зроблено висновки про необхідність модифікації композицій базової оксидної системи із використанням малих добавок, що інтенсифікують спікання і забезпечують високотемпературну стабільність твердих розчинів славсоніта та цельзіану.

*Бібліогр.: 12 назв.*

**Влияние способа получения радиопрозрачной керамики на основе системы  $\text{SrO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  на ее свойства / Е. В. Чефранов, О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, Г. В. Лисачук, И. А. Гусарова // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 167—175.**



Представлены результаты исследования образцов радиопрозрачной керамики на основе системы SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, изготовленных одностадийным и двухстадийным способами. Сравнительный анализ их характеристик спекания и диэлектрических свойств показал, что материалы, полученные двухстадийным способом, характеризуются сравнительно высокой степенью спекания ( $W = 2,72 \div 3,97 \%$ ,  $P_{\text{каж}} = 2901 \div 3180 \text{ кг/м}^3$ ), удовлетворительными значениями тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta = 0,000258 \div 0,000313$ ), однако их диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon = 12,11 \div 14,38$ ) не достигает заданного уровня. Сделан вывод о необходимости модификации композиций базовой оксидной системы с использованием малых добавок, интенсифицирующих спекание и обеспечивающих высокотемпературную стабильность твердых растворов славсонита и цельзиана.

*Библиогр.: 12 назв.*

**Influence of the method for producing radiotransparent ceramics based on the system SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> on its properties / E. V. Chefranov, E. Yu. Fedorenko, R. V. Krivobok, G. V. Lisachuk, I. A. Gusarova // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHOY". 2017, no. 117, pp. 167—175.***

The results of the study of samples of radiotransparent ceramics based on the system SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> which have been made in one-step and two-step process have been presented. A comparative analysis of their sintering characteristics and dielectric properties have shown that materials which were obtained by a two-stage process are characterized by a relatively high degree of sintering ( $W = 2.72 \div 3.97 \%$ ,  $P_{\text{app}} = 2901 \div 3180 \text{ kg/m}^3$ ), sufficient values of dielectric losses tangent ( $\text{tg}\delta = 0.000258 \div 0.000313$ ), however, their dielectric permittivity ( $\epsilon = 12.11 \div 14.38$ ) don't reach the specified level. It was concluded that it is necessary to modify the compositions of the basic oxide system using small additives that intensify sintering and provide high-temperature stability of solid solutions of slawsonite and celsian.

*Bibliogr.: 12 titles.*

**Технічна кераміка із заданими електрофізичними властивостями на основі системи ZnO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> / О. Ю. Федоренко, Г. В. Лісачук, М. С. Приткіна, Р. В. Кривобок, І. О. Гусарова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 176—184.***

Розглянуто сучасні високотемпературні матеріали, призначені для захисту радіотехнічних систем від зовнішнього впливу. Досліджено можливість отримання радіопрозорої кераміки вліємт-славсонітового складу за температури 1200 °С. Показано, що отримані керамічні матеріали задовольняють вимоги до радіопрозорих матеріалів за діелектричними характеристиками ( $\epsilon < 10$ ,  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$ ). Встановлено, що для попередження появи супутніх фаз ганіту та цинкіту, які погіршують діелектричні характеристики матеріалу, необхідним є збереження співвідношення

вілеміту та славсоніту 1 : 1 з урахуванням стехіометрії фаз. Це дозволяє отримати радіопрозорі керамічні матеріали вілеміт-славсонітового складу з низькою діелектричною проникністю ( $\epsilon = 5,9$ ) та малими діелектричними втратами ( $\text{tg}\delta = 0,004$ ).

**Техническая керамика с заданными электрофизическими свойствами на основе системы  $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  / Е. Ю. Федоренко, Г. В. Лисачук, М. С. Прыткина, Р. В. Кривобок, И. А. Гусарова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 176—184.**

Рассмотрены современные высокотемпературные материалы, предназначенные для защиты радиотехнических систем от внешних воздействий. Изучена возможность получения радиопрозрачной керамики виллемит-славсонитового состава при температуре 1200 °С. Показано, что полученные керамические материалы удовлетворяют требованиям к радиопрозрачным материалам по диэлектрическим характеристикам ( $\epsilon < 10$ ,  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$ ). Установлено, что для исключения сопутствующих фаз ганита и цинкита, ухудшающих диэлектрические характеристики материала, необходимо сохранение соотношения вилемита и славсонита 1 : 1 с учетом стехиометрии фаз. Это позволяет получить радиопрозрачные керамические материалы виллемит-славсонитового состава с низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 5,9$ ) и малыми диэлектрическими потерями ( $\text{tg}\delta = 0,004$ ).

**Technical ceramics with predetermined electrophysical properties based on system  $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  / O. Yu. Fedorenko, G. V. Lisachuk, M. S. Prytkina, R. V. Krivobok, I. A. Gusarova // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*. 2017, no. 117, pp. 176—184.**

Modern high-temperature materials designed to radio-engineering systems protecting from external influences are considered. The obtaining possibility of radio-transparent ceramic, consists of Willemite and Slavsonite, at a temperature of 1200 °С has been studied. It is shown that the obtained ceramic materials satisfy the radio-transparent materials requirements by dielectric characteristics ( $\epsilon < 10$ ,  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$ ). It was established that to preserve the concomitant phases of Hannite and Zincite, which impair the dielectric characteristics of the material, it is necessary to maintain the ratio of Willemite to Slavsonite as 1 : 1, taking into account the stoichiometry of these phases. This makes it possible to obtain the radio-transparent ceramic materials of the Willemite-Slavsonite composition with a low dielectric permittivity ( $\epsilon = 5.9$ ) and insignificant dielectric losses ( $\text{tg}\delta = 0.004$ ).

**Тіаліто- та муліто-тіалітовмісна кераміка в системі  $\text{MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  на основі вітчизняної сировини / М. Ю. Лісюткіна, М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, О. В. Шевцов // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 185—195.**

Метою роботи є обґрунтування вибору області системи  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ , яка перспективна для виробництва функціональної кераміки в умовах низькотемпературного синтезу. Детально розглянуто будову тетраедру  $\text{A}_3\text{S}_2\text{—M}_2\text{A}_2\text{S}_5\text{—AT—S}$  ( $T_e = 1400^\circ\text{C}$ ), встановлено, що найнижча евтектика вибраної області є чотирикомпонентною. Композиції на основі вищевказаного тетраедру є перспективними для синтезу хімічно та термостійкої кераміки. При збереженні співвідношення  $\text{MgO} : \text{TiO}_2 = 0,18$  в сировинних сумішах проведено оптимізацію складів тїалітової та муліто-тїалітової кераміки за температури синтезу  $1250^\circ\text{C}$ . Із залученням математичного моделювання отримано залежності властивостей матеріалів від складу керамічних мас. Розроблено склади мас функціональної кераміки в умовах низькотемпературного синтезу з високими показниками експлуатаційних характеристик.

*Бібліогр.: 9 назв.*

**Тїалит- и муліто-тїалитсодержащая кераміка в системі  $\text{MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  на основі отечественного сирья / М. Ю. Лїсюткіна, М. І. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, А. В. Шевцов // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 185—195.**

Целью работы является обоснование выбора области системы  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ , перспективной для производства функциональной керамики в условиях низкотемпературного синтеза. Детально рассмотрено строение тетраэдра  $\text{A}_3\text{S}_2\text{—M}_2\text{A}_2\text{S}_5\text{—AT—S}$  ( $T_e = 1400^\circ\text{C}$ ), установлено, что минимальная эвтектика указанной области является четырехкомпонентной. Композиции на основании вышеуказанного тетраэдра являются перспективными для синтеза химически и термостойкой керамики. При сохранении соотношения  $\text{MgO} : \text{TiO}_2 = 0,18$  в сырьевых смесях проведена оптимизация тїалитовой и муліто-тїалитовой кераміки при температуре синтеза  $1250^\circ\text{C}$ . С применением математического моделирования получены зависимости свойств материалов от составов керамических масс. Разработаны составы масс функциональной кераміки в условиях низкотемпературного синтеза с высокими показателями эксплуатационных свойств.

*Бібліогр.: 9 назв.*

**Tialit- and mullite-tialite containing ceramic in the  $\text{MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  system based on domestic raw materials / M. Yu. Lisyutkina, M. I. Ryschenko, E. Yu. Fedorenko, K. B. Daineko, A. V. Shevtsov // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHOY”*. 2017, no. 117, pp. 185—195.**

The aim of the paper is to justify the choice of the region of the system  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ , which is promising for the production of functional ceramics under conditions of low temperature synthesis. The structure of the  $\text{A}_3\text{S}_2\text{—M}_2\text{A}_2\text{S}_5\text{—AT—S}$  tetrahedron in detail is considered ( $T_e = 1400^\circ\text{C}$ ), it found that the minimum eutectic of this region is four-component. Compositions based on the above-mentioned tetrahedron are promising for the

synthesis of chemically and thermally stable ceramics. Optimization of tialite and mullite-tialite ceramics at a synthesis temperature of 1250 °C has been carried out while maintaining the ratio  $MgO : TiO_2 = 0.18$  in the raw mixtures. The dependencies of the properties of materials on the compositions of the ceramic masses were received by mathematical modeling. Mass compositions of functional ceramics in conditions of low-temperature synthesis with high performance indicators have been developing.

*Bibliogr.: 9 titles.*

**Синтез оптичних керамік  $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  для пасивних модуляторів добротності / М. А. Чайка, А. Г. Дорошенко, С. В. Пархоменко, К. Г. Черноморець, П. В. Матейченко, Р. П. Явецький // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 196—211.**

Метою даної роботи є встановлення закономірностей формування оптичних керамік  $Mg^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  та  $Ca^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  як модельних об'єктів, перспективних для використання як пасивний модулятор добротності. Оптичні кераміки  $Ca^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  та  $Mg^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  було синтезовано методом твердофазного реакційного спікання у вакуумі. Досліджено вплив концентрації іонів кальцію, магнію та хрому на структурно-фазовий стан та оптичні властивості кераміки  $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$ . Оптимізована концентрація хрому, близько 0,5 ат. %, дозволяє отримати кераміку  $Mg^{2+}, Cr^{3+}:YAG$  із оптичним пропусканням близько 81 % на  $\lambda = 1064$  нм після вакуумного спікання та коефіцієнтом поглинання близько  $1,4 \text{ см}^{-1}$  після окислювального відпалу. Оптимізована концентрація кальцію, близько 0,5 ат. %, дозволяє отримати кераміку  $Ca^{2+}, Cr^{3+}:YAG$  із оптичним пропусканням близько 80 % на  $\lambda = 1064$  нм після вакуумного спікання та коефіцієнтом поглинання близько  $2,4 \text{ см}^{-1}$  після окислювального відпалу.

*Бібліогр.: 33 назв.*

**Синтез оптических керамик  $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  для пассивных модуляторов добротности / М. А. Чайка, А. Г. Дорошенко, С. В. Пархоменко, Е. Г. Черноморець, П. В. Матейченко, Р. П. Явецький // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 196—211.**

Целью данной работы является установление закономерностей формирования оптических керамик  $Mg^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  и  $Ca^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  как модельных объектов, перспективных для использования в качестве пассивных модуляторов добротности. Оптические керамики  $Ca^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  и  $Mg^{2+}, Cr^{4+}:YAG$  были синтезированы методом твердофазного реакционного спекания в вакууме. Исследовано влияние концентрации ионов кальция, магния и хрома на структурно-фазовое состояние и оптические свойства керамики  $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$ . Оптимизированная концентрация хрома, около 0,5 ат. %, позволяет получить керамику  $Mg^{2+}, Cr^{3+}:YAG$  с оптическим пропусканьем около 81 % на  $\lambda = 1064$  нм после вакуумного

спекания и коэффициентом поглощения около  $1,4 \text{ см}^{-1}$  после окислительного отжига. Оптимизированная концентрация кальция, около 0,5 ат. %, позволяет получить керамику  $\text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$  с оптическим пропусканием около 80 % на  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  после вакуумного спекания и коэффициентом поглощения около  $2,4 \text{ см}^{-1}$  после окислительного отжига.

*Библиогр.: 33 назв.*

**Synthesis of optical  $\text{Me}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  ceramics for passive Q-switch / M. A. Chaika, A. G. Doroshenko, S. V. Parkhomenko, E. G. Chernomoretz, P. V. Mateichenko, R. P. Yavetskiy // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 196—211.**

The purpose of this work is determines of formation patterns of optical ceramics  $\text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  and  $\text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  as model objects promising for use as a passive Q-switch. Optical ceramics  $\text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  and  $\text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  was synthesized by solid-phase reaction sintering in vacuum. The influence of calcium, magnesium and chromium ion concentrations on the structure and the optical properties of ceramics  $\text{Me}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  have been investigated. The optimized chromium concentration 0.5 at. % allows to obtain  $\text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$  ceramics with optical transmission of about 81 % at  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  after vacuum sintering and the absorption coefficient of about  $1.4 \text{ см}^{-1}$  after air annealing. The optimized calcium concentration 0.5 at. % allows to obtain  $\text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$  ceramics with an optical transmission of about 80 % at  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  after vacuum sintering and the absorption coefficient of about  $2.4 \text{ см}^{-1}$  after air annealing.

*Bibliogr.: 33 titles.*

**Керамоматричні композиційні матеріали для виготовлення алмазно-абразивного інструменту / Д. О. Федоренко, В. О. Федорович, О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 212—224.**

Представлено результати розробки високоресурсного керамоматричного алмазно-абразивного інструменту, проектування якого здійснено з використанням комп'ютерного моделювання процесів, що супроводжують його виготовлення та шліфування в режимі раціонального самозагострення. За результатами імітаційних експериментів здійснено проектування складу алмазоносного шару та виготовлено зразки інструменту з використанням легкоплавкої керамічної зв'язки із заданими властивостями.

*Бібліогр.: 12 назв.*

**Керамоматричные композиционные материалы для изготовления алмазно-абразивного инструмента / Д. О. Федоренко, В. А. Федорович, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 212—224.**

Представлены результаты разработки высокоресурсного керамоматричного алмазно-абразивного инструмента, проектирование которого осуществлено с использованием компьютерного моделирования процессов, сопровождающих его изготовление и шлифование в режиме рационального самозатачивания. По результатам имитационных экспериментов осуществлено проектирование состава алмазоносного слоя и изготовлены образцы инструмента с использованием легкоплавкой керамической связки с заданными свойствами.

*Библиогр.: 12 назв.*

**Ceramic-matrix composite materials for the diamond abrasive tools manufacture / D. O. Fedorenko, V. A. Fedorovich, E. Yu. Fedorenko, K. B. Daineko // *Collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"*. 2017, no. 117, pp. 212—224.**

The results of the development of high-resource ceramic diamond abrasive tool, the design of which was carried out using computer simulation of processes, that accompanying its manufacturing and grinding in the mode of rational self-sharpening, is presented. According to the results of simulation experiments, the composition of the diamond-bearing layer was developed and the instrument with the use of a low-melting ceramic bond with the given properties were made.

*Bibliog.: 12 titles.*

**Розроблення ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» технічних умов та змін до ТУ на вогнетриву у 2016 році / Л. В. Беляєва, І. Ю. Костирко, Т. Ф. Пахомова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 225—237.**

У цій статті наведено інформацію про розроблені 2016 року в інституті технічні умови (ТУ) і зміни до чинних ТУ на вогнетриву. У 2016 р. розроблено, узгоджено з підприємствами згідно з вимогами державної системи стандартизації та затверджено 10 технічних умов, 14 змін до чинних ТУ, у тому числі 7 нових технічних умов та 6 змін до ТУ на дослідні партії вогнетривів, які виготовляються ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 3 нових ТУ та 8 змін до ТУ на серійну вогнетривку продукцію, яка виготовляється вогнетривкими підприємствами України. Інститутом планується продовжити роботи з розробки технічних умов на вогнетривку продукцію, вивченню й аналізу світового рівня стандартизації в галузі вогнетривів.

*Бібліогр.: 9 назв.*

**Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к ТУ на огнеупоры в 2016 году / Л. В. Беляева, И. Ю. Костырко, Т. Ф. Пахомова // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 225—237.**

В настоящей статье приведена информация о разработанных в 2016 году в институте технических условиях (ТУ) и изменениях к действующим

ТУ на огнеупоры. В 2016 г. разработаны, согласованы с предприятиями в соответствии с требованиями государственной системы стандартизации и утверждены 10 технических условий, 14 изменений к действующим ТУ, в том числе 7 новых технических условий и 6 изменений к ТУ на опытные партии огнеупоров, изготавливаемых ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», 3 ТУ и 8 изменений к ТУ на серийную огнеупорную продукцию, изготавливаемую огнеупорными предприятиями Украины. Институтом планируется продолжить работы по разработке технических условий на огнеупорную продукцию, изучению и анализу мирового уровня стандартизации в области огнеупоров.

*Библиогр.: 9 назв.*

**Development of technical specifications and changes to the technical specifications on refractories by PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” in 2016 / L. V. Belyayeva, I. Yu. Kostyrko, T. F. Pakhomova // Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”. 2017, no. 117, pp. 225—237.**

This article includes information about development of technical specifications (TS) and changes to the TSs for refractories by institute in 2016. In 2016 in accordance to the requirements of the state standardization system 10 TS and 14 changes to the current TS have been developed, agreed with the companies and approved, including 7 new TS and 6 change to TS for pilot batches of refractories manufactured by PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, 3 TS and 8 change to TS for serial refractory products, produced by Ukrainian enterprises. Institute plans to continue work on the development of TS for refractory products, study and analysis of the global level of standardization in the field of refractories.

*Bibliogr.: 9 titles.*

**Зовнішній контроль якості роботи хіміко-аналітичних підрозділів вогнетривких підприємств у 2016 році / О. О. Бондаренко, В. В. Варганов, Н. М. Кончинко // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». 2017. № 117. С. 238—243.**

Здійснено зовнішній контроль якості роботи хіміко-аналітичних підрозділів центральних заводських лабораторій ПАТ «Красноармійський динасовий завод», ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат», ПАТ «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСЬКИЙ ВОГНЕТРИВКИЙ КОМБІНАТ». При проведенні хімічного аналізу проб вогнетривів названих підприємств застосовувалися методи аналізу, апаратура і матеріали, які викладені в ДСТУ 3305.(3, 4, 5)—96 (ГОСТ 2642.(3, 4, 5)—97) — гравіметричний ( $\text{SiO}_2$ ), комплексонометричний ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), фотометричний ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В результаті проведеної роботи складено висновки, в яких якість роботи хіміко-аналітичних підрозділів центральних заводських лабораторій ПАТ «Красноармійський динасовий завод», ПАТ «Часівоярський вогне-

тривкий комбінат», ПАТ «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСЬКИЙ ВОГНЕТРИВКИЙ КОМБІНАТ» визнано задовільною.

*Бібліогр.: 6 назв.*

**Внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений огнеупорных предприятий в 2016 году / Е. А. Бондаренко, В. В. Варганов, Н. Н. Кончинко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2017. № 117. С. 238—243.**

Осуществлен внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБІНАТ». При проведении химического анализа проб огнеупоров перечисленных предприятий применялись методы анализа, аппаратура и материалы, изложенные в ДСТУ 3305.(3, 4, 5)—96 (ГОСТ 2642.(3, 4, 5)—97) — гравиметрический ( $\text{SiO}_2$ ), комплексонометрический ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), фотометрический ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В результате проведенной работы составлены заключения, в которых качество работы химико-аналитических подразделений центральных заводских лабораторий ПАО «Красноармейский динасовый завод», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», ПАО «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМБІНАТ» признано удовлетворительным.

*Бібліогр.: 6 назв.*

**External quality control of chemical-analytical units of refractory enterprises in 2016 / E. A. Bondarenko, V. V. Varganov, N. N. Konchinko // *Collection of scientific papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”*. 2017, no. 117, pp. 238—243.**

External quality control of the chemical-analytical departments of the central factory laboratories was carried out: PJSC Krasnoarmeysky Dinas Factory, PJSC Chasovoyarsk Refractory Plant, PJSC Velikoanadol Refinery Plant. During the chemical analysis of samples of refractories of the listed enterprises, the analysis methods, equipment and materials described in DSTU 3305(3, 4, 5)—96 (GOST 2642.(3, 4, 5)—97) — gravimetric ( $\text{SiO}_2$ ), complexometric ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), photometric ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). As a result of the work carried out, conclusions were drawn up in which the quality of the work of the chemical analytical units of the central factory laboratories of the PJSC “Krasnoarmeysky Dinas Factory”, PJSC “Chasovoyarsk Refractory Plant”, and PJSC “VELIKOANADOL REFRACTORY PLANT” was considered satisfactory.

*Bibliogr.: 6 titles.*



## **Список статей українською, російською та англійською мовами**

1. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева (ПАТ «УКР-НДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
90 років ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»
2. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Ю. Є. Мішньова, К. І. Кущенко, Ю. О. Крахмаль (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження впливу виду та кількості добавки оксиду хрому на властивості корундохромоксидцирконійсилікатних вогнетривів
3. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Спеціальні вібролітні мулітокремнеземисті вогнетриви із заданими властивостями для скловарних печей
4. *О. М. Борисенко, С. М. Логвінков (Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, Україна)*  
Дослідження впливу кількості етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцнісні властивості невивпалених магнезійно-вуглецевих вогнетривів
5. *О. В. Савова<sup>1</sup>, С. М. Логвінков<sup>2</sup>, О. В. Бабіч<sup>1</sup>, Л. С. Кураш<sup>1</sup> (<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; <sup>2</sup>Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, Україна)*  
Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки
6. *І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, О. Б. Процак, Л. В. Белік (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження впливу виду та кількості добавки нових активних глиноземів на властивості виробів із низькоцементної корундової хромвісної бетонної маси
7. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, Л. О. Бабкіна, Л. К. Савіна, Л. М. Щербак, А. С. Тінігин (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Вплив співвідношення між високоглиноземистим цементом та дисперсним нормальним електроплавленим корундом на властивості мулітокорундової бетонної суміші та зразків із неї

8. *В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, О. Б. Процак, Л. В. Белік (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження пресованості низькоцементної корундової бетонної маси з добавкою оксиду хрому залежно від вологості і тиску пресування
9. *Д. А. Шишковський, В. В. Примаченко (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження кількості і складу склофази хімічним методом аналізу у зразках діоксидцирконієвої набивної маси на фосфатній зв'язці після термообробки в діапазоні температур 800—2200 °С
10. *О. О. Гамова<sup>1</sup>, С. В. Левадна<sup>1</sup>, Г. М. Шабанова<sup>1</sup>, А. М. Коргодська<sup>1</sup>, О. П. Авдеева<sup>1</sup>, О. В. Костиуркін<sup>2</sup> (1НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; 2Український державний університет залізничного транспорту, м. Харків, Україна)*  
Відпрацьовані кобальтвмісні каталізатори у ресурсозберігаючій технології вогнетривких цементів
11. *І. В. Луцюк, Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна)*  
Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення
12. *С. Ю. Саєнко, В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов, К. А. Улибкіна, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, І. В. Колодій (ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків, Україна)*  
Зміцнення калій-магній-фосфатного цементу шляхом введення добавок властоніту і шлаків металургійних комбінатів
13. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, К. І. Куценко, Ю. О. Крахмаль, Ю. Є. Мішньова, Е. Л. Карякіна (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження впливу часу витримки на реологічні властивості глиноземистих шликерів з диспергуючою і зміцнюючою добавками та властивості виготовлених з них зразків корундової кераміки
14. *В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, К. І. Куценко, Ю. О. Крахмаль, Ю. Є. Мішньова, Е. Л. Карякіна (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Дослідження нових видів глиноземів з метою їх використання для виготовлення високовогнетривкої особливоцільної корундової кераміки методом шлікерного лиття
15. *Я. М. Пітак<sup>1</sup>, Г. В. Лісачук<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, О. Я. Пітак<sup>1</sup>, М. А. Чиркіна<sup>2</sup>, А. П. Гребенюк<sup>1</sup>, Б. А. Карпунін<sup>1</sup> (1НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; 2Національний університет цивільного захисту України, м. Харків, Україна)*  
Будова системи  $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$  і значення її в технології технічної кераміки
16. *Є. В. Чефранов<sup>1</sup>, О. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, Г. В. Лісачук<sup>1</sup>, І. О. Гусарова<sup>2</sup> (1НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; 2ДП «КБ “Південне” ім. М. К. Янгеля», м. Дніпро, Україна)*

- Вплив способу отримання радіопрозорої кераміки на основі системи  $\text{SrO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  на її властивості
17. *О. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, Г. В. Лісачук<sup>1</sup>, М. С. Пруткіна<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, І. О. Гусарова<sup>2</sup> (<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; <sup>2</sup>ДП «КБ “Південне” ім. М. К. Янгеля», м. Дніпро, Україна)*  
Технічна кераміка із заданими електрофізичними властивостями на основі системи  $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$
  18. *М. Ю. Лісюткіна, М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, О. В. Шевцов (НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна)*  
Тіаліто- та муліто-тіалітовмісна кераміка в системі  $\text{MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  на основі вітчизняної сировини
  19. *М. А. Чайка, А. Г. Дорошенко, С. В. Пархоменко, К. Г. Чорноморець, П. В. Матейченко, Р. П. Явецький (Інститут монокристалів НАН України, м. Харків, Україна)*  
Синтез оптичних керамік  $\text{Me}^{2+}, \text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  для пасивних модуляторів добротності
  20. *Д. О. Федоренко, В. О. Федорович, О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко (НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна)*  
Керамоматричні композиційні матеріали для виготовлення алмазно-абразивного інструменту
  21. *Л. В. Беляєва, І. Ю. Костирко, Т. Ф. Пахомова (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Розроблення ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» технічних умов та змін до технічних умов на вогнетривку продукцію у 2016 році
  22. *О. О. Бондаренко, В. В. Варганов, Н. М. Кончинко (ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», м. Харків, Україна)*  
Зовнішній контроль якості роботи хіміко-аналітичних підрозділів вогнетривких підприємств у 2016 році

\* \* \*

1. *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
90 лет ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»
2. *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Ю. Е. Мишнева, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров
3. *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*

- Специальные вибролитые муллитокремнеземистые огнеупоры с заданными свойствами для стекловаренных печей
4. *О. Н. Борисенко, С. М. Логвинков (Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеца, г. Харьков, Украина)*  
Исследование влияния количества этилсиликата, золя на его основе и фенолформальдегидной смолы на прочностные свойства безобжиговых магнезиально-углеродистых огнеупоров
  5. *О. В. Савцова<sup>1</sup>, С. М. Логвинков<sup>2</sup>, Е. В. Бабиц<sup>1</sup>, Л. С. Кураш<sup>1</sup> (1НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина; 2Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеца, г. Харьков, Украина)*  
Исследование фазовых превращений и особенностей кристаллизации муллито-кордиеритовых материалов в зависимости от условий их термической обработки
  6. *И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белик (ПАО «УКРННИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
Исследование влияния вида и количества добавки новых активных глиноземов на свойства изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы
  7. *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, Л. К. Савина, Л. М. Щербак, А. С. Тинигин (ПАО «УКРННИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
Влияние соотношения между высокоглиноземистым цементом и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства муллитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее
  8. *В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белик (ПАО «УКРННИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
Исследование прессуемости низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома в зависимости от влажности и давления прессования
  9. *Д. А. Шишковский, В. В. Примаченко (ПАО «УКРННИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)*  
Исследование количества и состава стеклофазы химическим методом анализа в образцах диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке после термообработки в диапазоне температур 800—2200 °С
  10. *О. А. Гамова<sup>1</sup>, С. В. Левадня<sup>1</sup>, Г. Н. Шабанова<sup>1</sup>, А. Н. Корогодская<sup>1</sup>, Е. П. Авдеева<sup>1</sup>, О. В. Костыркин<sup>2</sup> (1НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина; 2Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, г. Харьков, Украина)*  
Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов
  11. *И. В. Луцук, Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканский (Национальный университет «Львівська політехніка», г. Львов, Украина)*  
Исследование влияния вида извести на свойства композиционного вяжущего при различных условиях твердения

12. С. Ю. Саенко, В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов, Е. А. Ульбкина, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, И. В. Колодий (ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина)  
Упрочнение калий-магний-фосфатного цемента путем введения добавок волластонита и шлаков металлургических комбинатов
13. В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль, Ю. Е. Мишнев, Э. Л. Карякина (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)  
Исследование влияния времени выдержки на реологические свойства глиноземистых шликеров с диспергирующей и упрочняющей добавками и свойств изготoвленных из них образцов корундовой керамики
14. В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль, Ю. Е. Мишнев, Э. Л. Карякина (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)  
Исследование новых видов глиноземов с целью их использования для изготовления высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья
15. Я. Н. Питак<sup>1</sup>, Г. В. Лисачук<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, О. Я. Питак<sup>1</sup>, М. А. Чиркина<sup>2</sup>, А. П. Гребенюк<sup>1</sup>, Б. А. Карпутин<sup>1</sup> (<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина; <sup>2</sup>Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков, Украина)  
Строение системы SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> и значение ее в технологии технической керамики
16. Е. В. Чефранов<sup>1</sup>, Е. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, Г. В. Лисачук<sup>1</sup>, И. А. Гусарова<sup>2</sup> (<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина; <sup>2</sup>ГП «КБ «Южное» им. М. К. Янгеля», г. Днепр, Украина)  
Влияние способа получения радиопрозрачной керамики на основе системы SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> на ее свойства
17. Е. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, Г. В. Лисачук<sup>1</sup>, М. С. Прыткина<sup>1</sup>, Р. В. Кривобок<sup>1</sup>, И. А. Гусарова<sup>2</sup> (<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина; <sup>2</sup>ГП «КБ «Южное» им. М. К. Янгеля», г. Днепр, Украина)  
Техническая керамика с заданными электрофизическими свойствами на основе системы ZnO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>
18. М. Ю. Лисюткина, М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, А. В. Шевцов (НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина)  
Тиалит- и муллито-тиалитосодержащая керамика в системе MgO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> на основе отечественного сырья
19. М. А. Чайка, А. Г. Дорошенко, С. В. Пархоменко, Е. Г. Черноморец, П. В. Матейченко, Р. П. Явецкий (Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, Украина)  
Синтез оптических керамик Me<sup>2+</sup>, Cr<sup>4+</sup>:YAG для пассивных модуляторов добротности
20. Д. О. Федоренко, В. А. Федорович, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко (НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина)

Керамоматричные композиционные материалы для изготовления алмазно-абразивного инструмента

21. Л. В. Беляева, И. Ю. Костырко, Т. Ф. Пахомова (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)  
Разработка ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к техническим условиям на огнеупорную продукцию в 2016 году
22. Е. А. Бондаренко, В. В. Варганов, Н. Н. Кончинко (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)  
Внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений огнеупорных предприятий в 2016 году

\* \* \*

1. V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, N. M. Kaznacheieva (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)  
90 years of PJSC "THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"
2. V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulyk, Yu. Ye. Mishnyova, K. I. Kushchenko, Yu. O. Krakhmal (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)  
Research of kind and quantity of chromic oxide addition influence on alumina-chromia-zirconium silicate refractories properties
3. V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulik, S. V. Chaplianko, L. P. Tkachenko (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)  
Special vibrocast mullite-siliceous refractories with the given properties for glass melting furnaces
4. O. N. Borisenko, S. M. Logvinkov (Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Kharkov, Ukraine)  
Investigation of the influence of the amount of ethylsilicate, sol based on it and phenol-formaldehyde resin on the strength properties of non-pergarnic magnesia carbon refractories
5. O. V. Savvova<sup>1</sup>, S. M. Logvinkov<sup>2</sup>, O. V. Babich<sup>1</sup>, L. S. Kurash<sup>1</sup> (<sup>1</sup> NTU "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; <sup>2</sup> Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Kharkov, Ukraine)  
Investigation of phase transformations and crystallization features of mullite-cordierite materials, depending on the conditions of their heat treatment
6. I. G. Shulik, T. G. Galchenko, E. B. Protsak, L. V. Belik (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)  
Influence investigation of the type and amount of the new active aluminas addition on the properties of products from low-cement corundum chromium-containing castable mass
7. V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, L. A. Babkina, L. K. Savina, L. M. Scherbak, A. S. Tinigin (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)

The influence of high alumina cement and disperse brown fused corundum ratio on the properties of mullite corundum concrete and samples from it

8. *V. V. Primachenko, I. G. Shulik, T. G. Galchenko, E. B. Protsak, L. V. Belik (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)*  
Investigation of the compressibility of low-cement corundum castable with the addition of chromium oxide depending on moisture and pressing pressure
9. *D. A. Shishkovsky, V. V. Primachenko (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)*  
Investigation of the amount and composition of the glass phase by the chemical analysis method in samples of zirconium ramming mass on a phosphate binder after heat treatment in the temperature range 800—2200 °C
10. *O. A. Gamova<sup>1</sup>, S. V. Levadna<sup>1</sup>, G. N. Shabanova<sup>1</sup>, A. N. Korohodska<sup>1</sup>, O. P. Avdeyeva<sup>1</sup>, O. V. Kostyrkin<sup>2</sup> (<sup>1</sup>NTU "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; <sup>2</sup>Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkov, Ukraine)*  
Waste cobalt-containing catalysts in the resource-saving technology of refractory cements
11. *I. V. Lutsyuk, Ya. B. Yakymchko, B. B. Chekanskyi (National University "Lviv Polytechnic", Lviv, Ukraine)*  
Research lime type influence on composite binder properties in different curing conditions
12. *S. Yu. Sayenko, V. A. Shkuropatenko, R. V. Tarasov, K. A. Ulybkina, L. M. Litvinenko, A. G. Myronova, I. V. Kolodiy (NSC "Kharkov Institute of Physics and Technology", Kharkov, Ukraine)*  
Strengthening of potassium-magnesium-phosphate cement by adding additives of wollastonite and slag of metallurgical plants
13. *V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, K. I. Kushchenko, Yu. A. Krakhmal, Yu. Ye. Mishnyova, E. L. Karyakina (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)*  
Research influence of holding time on the rheological properties of alumina slips containing with dispersing and hardening additives and the properties of corundum ceramics samples which made from them
14. *V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, K. I. Kushchenko, Yu. A. Krakhmal, Yu. Ye. Mishnyova, E. L. Karyakina (PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY", Kharkov, Ukraine)*  
Research influence of holding time on the rheological properties of alumina slips containing with dispersing and hardening additions and the properties of corundum ceramics samples which made from them
15. *Ya. N. Pitak<sup>1</sup>, G. V. Lisachuk<sup>1</sup>, R. V. Krivobok<sup>1</sup>, O. Ya. Pitak<sup>1</sup>, M. A. Chirkina<sup>2</sup>, A. P. Grebenyuk<sup>1</sup>, B. A. Karputin<sup>1</sup> (<sup>1</sup>NTU "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; <sup>2</sup>National University of Civil Defense of Ukraine, Kharkov, Ukraine)*

- Structure of the system SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> and its importance in the technology of technical ceramics
16. E. V. Chefranov<sup>1</sup>, E. Yu. Fedorenko<sup>1</sup>, R. V. Krivobok<sup>1</sup>, G. V. Lisachuk<sup>1</sup>, I. A. Gusarova<sup>2</sup> (<sup>1</sup>NTU “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, Ukraine; <sup>2</sup>Yuzhnoye State Design Office, Dnipro, Ukraine)  
Influence of the method for producing radiotransparent ceramics based on the system SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> on its properties
17. O. Yu. Fedorenko<sup>1</sup>, G. V. Lisachuk<sup>1</sup>, M. S. Prytkina<sup>1</sup>, R. V. Krivobok<sup>1</sup>, I. A. Gusarova<sup>2</sup> (<sup>1</sup>NTU “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, Ukraine; <sup>2</sup>Yuzhnoye State Design Office, Dnipro, Ukraine)  
Technical ceramics with predetermined electrophysical properties based on system ZnO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>
18. M. Yu. Lisyutkina, M. I. Ryschenko, E. Yu. Fedorenko, K. B. Daineko, A. V. Shevtsov (NTU “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, Ukraine)  
Tialite- and mullite-tialite containing ceramic in the MgO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> system based on domestic raw materials
19. M. A. Chaika, A. G. Doroshenko, S. V. Parkhomenko, E. G. Chernomorets, P. V. Mateichenko, R. P. Yavetskiy (Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkov, Ukraine)  
Synthesis of optical Me<sup>2+</sup>, Cr<sup>4+</sup>:YAG ceramics for passive Q-switch
20. D. O. Fedorenko, V. A. Fedorovich, E. Yu. Fedorenko, K. B. Daineko (NTU “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, Ukraine)  
Ceramic-matrix composite materials for the diamond abrasive tools manufacture
21. L. V. Belyayeva, I. Yu. Kostyrko, T. F. Pakhomova (PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Kharkov, Ukraine)  
Development of technical specifications and changes to the technical specifications on refractory of products by PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY” in 2016
22. E. A. Bondarenko, V. V. Varganov, N. N. Konchinko (PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Kharkov, Ukraine)  
External quality control of chemical-analytical units of refractory enterprises in 2016



## Зміст

<i>Мартиненко В. В., Примаченко В. В., Казначеева Н. М.</i> 90 років ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» . . . . .	3
<i>Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Мишнева Ю. Е., Куценко К. И., Крахмаль Ю. А.</i> Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров . . . . .	24
<i>Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П.</i> Специальные вибролитые муллитокремнеземистые огнеупоры с заданными свойствами для стекловаренных печей . . . . .	33
<i>Борисенко О. М., Логвінков С. М.</i> Дослідження впливу кількості етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцнісні властивості невипалених магнезійно-вуглецевих вогнетривів . . . . .	43
<i>Савова О. В., Логвінков С. М., Бабіч О. В., Кураш Л. С.</i> Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки . . . . .	49
<i>Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б., Белик Л. В.</i> Исследование влияния вида и количества добавки новых активных глиноземов на свойства изделий из низкоцементной корундовой хромсодержащей бетонной массы . . . . .	63
<i>Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Савина Л. К., Щербак Л. М., Тинигин А. С.</i> Влияние соотношения между высокоглиноземистым цементом и дисперсным нормальным электроплавленным корундом на свойства муллитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее . . . . .	76
<i>Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б., Белик Л. В.</i> Исследование прессуемости низкоцементной корундовой бетонной массы с добавкой оксида хрома в зависимости от влажности и давления прессования . . . . .	84
<i>Шишковский Д. А., Примаченко В. В.</i> Исследование количества и состава стеклофазы химическим методом анализа в образцах диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке после термообработки в диапазоне температур 800—2200 °С . . . . .	94

- Гамова О. А., Левадная С. В., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Авдеева Е. П., Костыркин О. В.*  
Отработанные кобальтсодержащие катализаторы  
в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов . . . . 107
- Луцюк І. В., Якимечко Я. Б., Чеканський Б. Б.*  
Дослідження впливу виду вапна на властивості  
композиційного в'язучого за різних умов тверднення . . . . . 116
- Саенко С. Ю., Шкуропатенко В. А., Тарасов Р. В., Улыбкина Е. А., Литвиненко Л. М., Миронова А. Г., Колодий И. В.*  
Упрочнение калий-магний-фосфатного цемента путем  
введения добавок волластонита и шлаков металлургических  
комбинатов . . . . . 125
- Мартынченко В. В., Примаченко В. В., Куценко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е., Карякина Э. Л.*  
Исследование влияния времени выдержки на реологические  
свойства глиноземистых шликеров с диспергирующей  
и упрочняющей добавками и свойства изготовленных из них  
образцов корундовой керамики . . . . . 138
- Мартынченко В. В., Примаченко В. В., Куценко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е., Карякина Э. Л.*  
Исследование новых видов глиноземов с целью их использования  
для изготовления высокоогнеупорной обобщлотной корундовой  
керамики методом шликерного литья . . . . . 149
- Пітак Я. М., Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Пітак О. Я., Чиркіна М. А., Гребенюк А. П., Карпутін Б. О.*  
Будова системи SrO—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> і значення її в технології  
технічної кераміки. . . . . 160
- Чефранов Е. В., Федоренко Е. Ю., Кривобок Р. В., Лісачук Г. В., Гусарова І. А.*  
Влияние способа получения радиопрозрачной керамики  
на основе системы SrO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> на ее свойства . . . . 167
- Федоренко О. Ю., Лісачук Г. В., Приткіна М. С., Кривобок Р. В., Гусарова І. О.*  
Технічна кераміка із заданими електрофізичними  
властивостями на основі системи ZnO—SrO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> . . . . 176
- Лісюткіна М. Ю., Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Дайнеко К. Б., Шевцов О. В.*  
Тіаліто- та муліто-тіалітовмісна кераміка в системі  
MgO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> на основі вітчизняної сировини . . . . 185
- Чайка М. А., Дорошенко А. Г., Пархоменко С. В., Чорноморець К. Г., Матейченко П. В., Явецький Р. П.*  
Синтез оптичної кераміки Me<sup>2+</sup>, Cr<sup>4+</sup>:YAG для пасивних  
модуляторів добротності . . . . . 196

<i>Федоренко Д. О., Федорович В. О., Федоренко О. Ю., Дайнеко К. Б.</i> Керамоматричні композиційні матеріали для виготовлення алмазно-абразивного інструменту . . . . .	212
<i>Беляева Л. В., Костырко И. Ю., Пахомова Т. Ф.</i> Разработка ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технических условий и изменений к ТУ на огнеупоры в 2016 году . . . . .	225
<i>Бондаренко Е. А., Варганов В. В., Кончинко Н. Н.</i> Внешний контроль качества работы химико-аналитических подразделений огнеупорных предприятий в 2016 году . . . . .	238
Реферати статей . . . . .	244
Список статей українською, російською та англійською мовами . . . . .	273

*Наукове видання*

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ  
ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ  
ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО**

Заснований у 1927 р.

№ 117

*Українською, російською та англійською мовами*

Редактор *Т. Г. Акімова*

Виконавець комп'ютерної верстки *А. С. Похила*

Підп. до друку з ориг.-макета 26.12.2017.

Формат 60 × 84/16. Папір офсетний. Гарнітура шкільна.

Друк офсет. Ум. друк. арк. 16,51. Обл.-вид. арк. 16,25.

Тираж 200 пр.

ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»

Вул. Гуданова, буд. 18, Харків, 61024.

Тел. (057) 700-34-40, факс (057) 714-29-45;

e-mail: [ukrniio@kharkov.ukrtel.net](mailto:ukrniio@kharkov.ukrtel.net)

Інтернет сторінка: <http://ukrniio.pat.ua/pages/zbirnik>

Надруковано з готових оригінал-макетів у друкарні ФОП Азамаєв В. Р.  
Єдиний державний реєстр юридичних осіб та фізичних осіб-підприємців.

Запис № 24800170000026884 від 25.11.1998 р.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.

Серія ХК № 135 від 23.02.05 р.

м. Харків, вул. Познанська 6, к. 84, тел. (057) 362-01-52

e-mail: [bookfabrik@rambler.ru](mailto:bookfabrik@rambler.ru)