

УДК 666.762.51

**В. В. МАРТЫНЕНКО, В. В. ПРИМАЧЕНКО, И. Г. ШУЛИК, Д. А. ШИШКОВСКИЙ, В. В. ВАРГАНОВ,  
Э. Л. КАРЯКИНА, Т. Г. ТИШИНА, Н. К. ТЕРЛЕЦКАЯ**

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ОБРАЗЦОВ ИЗ НАБИВНОЙ МАССЫ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ДОБАВКОЙ $CaO$ И $MgO$ , НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ**

Для высокотемпературных агрегатов розроблена набивна маса на фосфатній зв'язці з плавленого діоксиду цирконію, стабілізованого комбінованою добавкою, з високими показниками властивостей. Специфіка процесу експлуатації даного виду вогнетривів зумовили необхідність вивчення їх мікроструктури та фазового складу в залежності від температури термообробки. Виконано комплекс досліджень зазначених вогнетривів після термообробки при 150 – 2200 °С. Аналіз отриманих даних дозволяє прогнозувати їх поведінку в процесі експлуатації.

**Ключові слова:** мікроструктура, фазовий склад, термічна обробка, діоксид цирконію, фосфатна зв'язка.

Для высокотемпературных агрегатов разработана набивная масса на фосфатной связке из плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, с высокими показателями свойств. Специфика процесса эксплуатации данного вида огнеупоров обусловили необходимость изучения их микроструктуры и фазового состава в зависимости от температуры термообработки. Выполнен комплекс исследований указанных огнеупоров после термообработки при температурах 150 – 2200 °С. Анализ полученных данных позволяет прогнозировать их поведение в процессе эксплуатации.

**Ключевые слова:** микроструктура, фазовый состав, термообработка, диоксид циркония, фосфатная связка.

The PJSC "THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" for use in high-lining units improved manufacturing technology of ramming mass on phosphate binder with the new fused material of zirconium dioxide stabilized with an additive combination of calcium and magnesium oxides, which products are characterized by high levels of properties. However, the microstructure and phase composition of the refractories developed by weight depending on the heat treatment temperature nebyli investigated. The need for these studies due to the specificity of technological conversion process and high-temperature operation units, where this type of refractory used, as well as the behavior characteristics of zirconia refractories in different temperature ranges. Samples of developed mass after heat treatment in the temperature range 150 – 2200 °C were subjected to physical, mechanical, chemical, X-ray diffraction, petrographic and electron microscopic studies. The analysis of the data of the complex of conducted studies allows us to predict the behavior of these refractories during their operation.

**Keywords:** microstructure, phase composition, heat treatment, zirconium dioxide, phosphate binder.

**Введение.** В ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для применения в футеровке камер горения высокотемпературных агрегатов, в том числе реакторов производства техуглерода, разработано и освоено изготовление набивных масс на фосфатной связке из диоксида циркония, стабилизированного  $CaO$  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 стабилизированного диоксида циркония, в последние годы в институте разработаны новые плавленные материалы из диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, содержащей различные количества оксидов кальция и магния [8]. Образцы, изготовленные из набивной массы, на фосфатной связке на основе плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 %  $CaO$  и 2,6 %  $MgO$ , и содержащей 20 % моноклинного  $ZrO_2$ , характеризуются высокой прочностью, термостойкостью и незначительными изменениями линейных размеров в

обжиге [9]. Опытная смесь порошков для набивной массы, изготовленная на основе этого материала передана на испытания в футеровке зоны горения реакторов производства технического углерода одному из предприятий Российской Федерации. На этом предприятии изготовлены из поставленной ему институтом опытной сухой смеси для набивной массы, опытные безобжиговые изделия, которые установлены в службу в 2015 году и продолжают эксплуатироваться до настоящего времени [9, 10].

Однако структура и фазовый состав огнеупоров из разработанной массы в зависимости от температуры их термообработки еще не изучены. Необходимость изучения структуры и фазового состава этих огнеупоров обусловлена тем, что для проведения футеровочных работ вышеуказанных реакторов, безобжиговые изделия из набивной массы, изготавливаемые, как отмечено выше, у потребителей, термообрабатывают при температурах 150 – 400 °С, и затем устанавливают в реактор. Реакторы выводят на рабочий режим (выше 2000 °С) в течение 12 – 13-ти суток с обязательной выдержкой при температуре 1200 – 1300 °С

не менее 1 – 2-х суток. Известно, что для огнеупорных материалов из диоксида циркония в диапазоне температур 1000 – 1200 °С в процессе нагрев ↔ охлаждение происходят полиморфные превращения с изменением объема, что приводит к разупрочнению огнеупоров и сокращению срока их службы [11].

Кроме того, производители техуглерода используют разные виды сырья, что приводит к частым остановкам реакторов, и работе их на холостом ходу при температуре 1000 – 1200 °С с последующим выводом на рабочий режим [12].

В настоящей работе изложены результаты исследований структуры и фазового состава образцов из набивной массы на фосфатной связке на основе плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO, и содержащей 20 % моноклинного ZrO<sub>2</sub>, после их термообработки в диапазоне темпера-

тур 150 – 2200 °С. Полученные результаты представляют значительный научный и практический интерес, так как позволяют прогнозировать изменение свойств этих огнеупоров на всех технологических переделах и температурах эксплуатации реактора.

**Экспериментальная часть.** Для проведения исследований были использованы следующие материалы: плавленный диоксид циркония, стабилизированный комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO, изготовленный в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; в качестве моноклинного диоксида циркония был использован порошок бадделеитовый марки ПБ-ХО по ТУ 1762-003-00186759-2000, производства АО «Ковдорский ГОК» (РФ); кислота ортофосфорная экстракционная (80 %) по ТУ 6-05766356-037-98.

Химический состав использованных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав материалов

Наименование материала	Массовая доля компонента, %							
	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Δm <sub>прк</sub>
Плавленный стабилизированный ZrO <sub>2</sub>	93,90	2,99	2,58	0,09	0,11	0,30	0,09	нет
Порошок бадделеитовый марки ПБ-ХО	99,39	0,08	0,06	0,05	0,27	0,01	0,08	0,12

При проведении исследований использовали шихту, содержащую в крупнозернистой составляющей плавленный стабилизированный диоксид циркония с максимальным размером зерна 5 мм, а в тонкозернистой – вибромолотые стабилизированный диоксид циркония и бадделеитовый порошок, с максимальным размером зерна соответственно 90 мкм и 10 мкм, взятые в соотношении 1 : 1.

Увлажнение шихт осуществляли ортофосфорной кислотой, вводимой в количестве 4,5 % сверх 100 % шихты (2,6 % по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Формование образцов диаметром 36 мм и высотой 36 мм осуществляли на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 100 МПа.

Свежесформованные образцы подвергали дифференциально-термическим исследованиям.

Сушку образцов при 100 °С проводили в лабораторном сушильном шкафу.

Высушенные образцы термообработывали при 150, 400, 800, 1000, 1100, 1200, 1400, 1580, 1750, 2000, 2100 и 2200 °С.

Термообработку образцов осуществляли: при температурах 150 – 1400 °С – в лабораторной муфельной печи с выдержкой 2 часа; при 1580 °С – в промышленной печи опытного производства института с выдержкой 8 часов; при 1750 °С – в лабораторной криптоловой печи с выдержкой 1,5 часа; при 2000,

2100 и 2200 °С – в лабораторной печи Таммана с выдержкой 0,5 часа, но эти образцы уже предварительно были обожжены при 1580 °С по режиму, указанному выше для этой температуры, т. е. в промышленной печи с выдержкой 8 часов.

На образцах, термообработанных при всех вышеуказанных температурах, определяли их открытую пористость, кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии, изменение линейных размеров, количество фосфатов (по содержанию P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), и проводили рентгенофазовые, петрографические и электронномикроскопические исследования.

Изменение линейных размеров образцов определяли путем замера образцов до и после термообработки. Открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409-95, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1-94. Содержание оксида фосфора в термообработанных образцах определяли фотометрическим методом по ГОСТ 13997.12-84 на фотокolorиметре КФК-2. Дифференциально-термические исследования проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия). Исследования фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении K<sub>α</sub> Си-анода с никелевым фильтром, петрографические исследования образцов – под микроскопом Nu-2E производства VEB Carl Zeiss JENA (Германия).

Электронномикроскопические исследования структуры образцов выполняли на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМВ-100 АК.

**Результаты и их обсуждение.** При проведении дифференциально-термических исследований свежеформованных образцов в диапазоне температур 20 – 1000 °С выявлен эндотермический эффект при ~ 210 °С (рис. 1), свидетельствующий о процессе дегидратации кристаллов ортофосфорной кислоты с об-

разованием пиррофосфорной кислоты согласно реакции [13]:



Зависимость открытой пористости, кажущейся плотности, предела прочности при сжатии и изменения линейных размеров от температуры термообработки образцов приведена на рисунке 2.

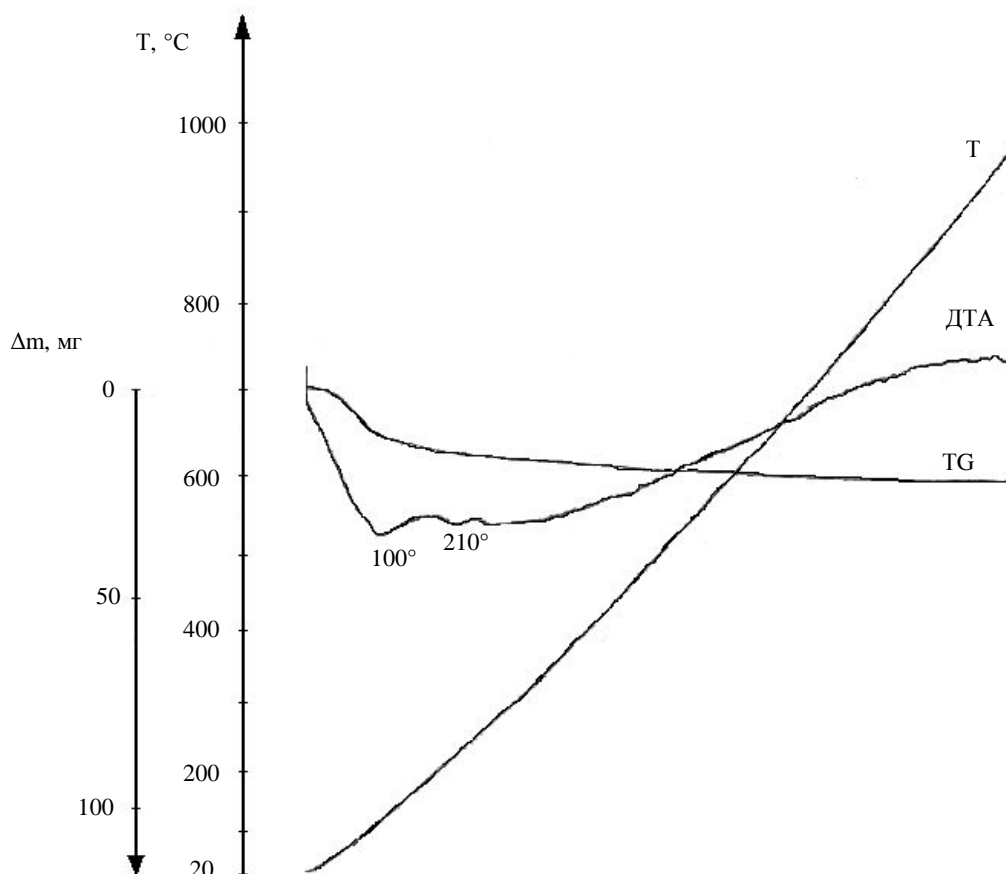


Рис. 1 – Термограмма свежеформованного образца при нагреве до 1000 °С (Т – кривая изменения температуры, TG – кривая изменения массы образца в процессе нагрева, ДТА – кривая изменения энтальпии).

Как видно из данных, приведенных на рисунке 2, образцы после термообработки в изученном диапазоне температур 150 – 2200 °С имеют открытую пористость 7,1 – 19 %, кажущуюся плотность от 4,55 до 4,77 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 50 – 74 МПа, линейный рост 0,2 – 0,9 %. Полученные результаты по свойствам образцов, термообработанных при 1580 и 1750 °С, подтверждают результаты для аналогичных образцов, приведенные в работах [9, 10].

Зависимость фазового состава образцов от температуры их термообработки по данным рентгенофазового анализа приведена на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3 фазовый состав образцов до 400 °С остается практически таким же, как и исход-

ных образцов при комнатной температуре (20 – 25 °С). При повышении температуры термообработки от 400 до 1400 °С количество кубической фазы уменьшается (от ~ 80 до ~ 25 %), а моноклинной фазы соответственно увеличивается (от 20 до 75 %). Уменьшение количества кубического ZrO<sub>2</sub> в интервале от 400 до 1000 °С протекает медленно (80 – 73,7 %). В интервале 1000 – 1100 °С уменьшение количества кубического ZrO<sub>2</sub> протекает значительно интенсивнее (от 73,7 до 64,4 %), чем в интервале 400 – 1000 °С. Самое интенсивное уменьшение количества кубического ZrO<sub>2</sub> происходит в интервале 1100-1200 °С (от 64,4 до 33,8 %). При повышении температуры термообработки с 1400 до 2100 °С наблюдается увеличение количе-

ства кубической фазы до ~ 99 % и соответствующее уменьшение количества моноклинной фазы до < 1 %, при дальнейшем повышении температуры термообработки от 2100 до 2200 °С фазовый состав образцов остается таким же.

Петрографическими исследованиями образцов

после термообработки показано, что их макроструктура подобна и представлена обломками зерен размером до 5 мкм и связующей массой.

Микроструктура образцов после термообработки при 150, 400 и 800 °С представлена на рисунке 4.

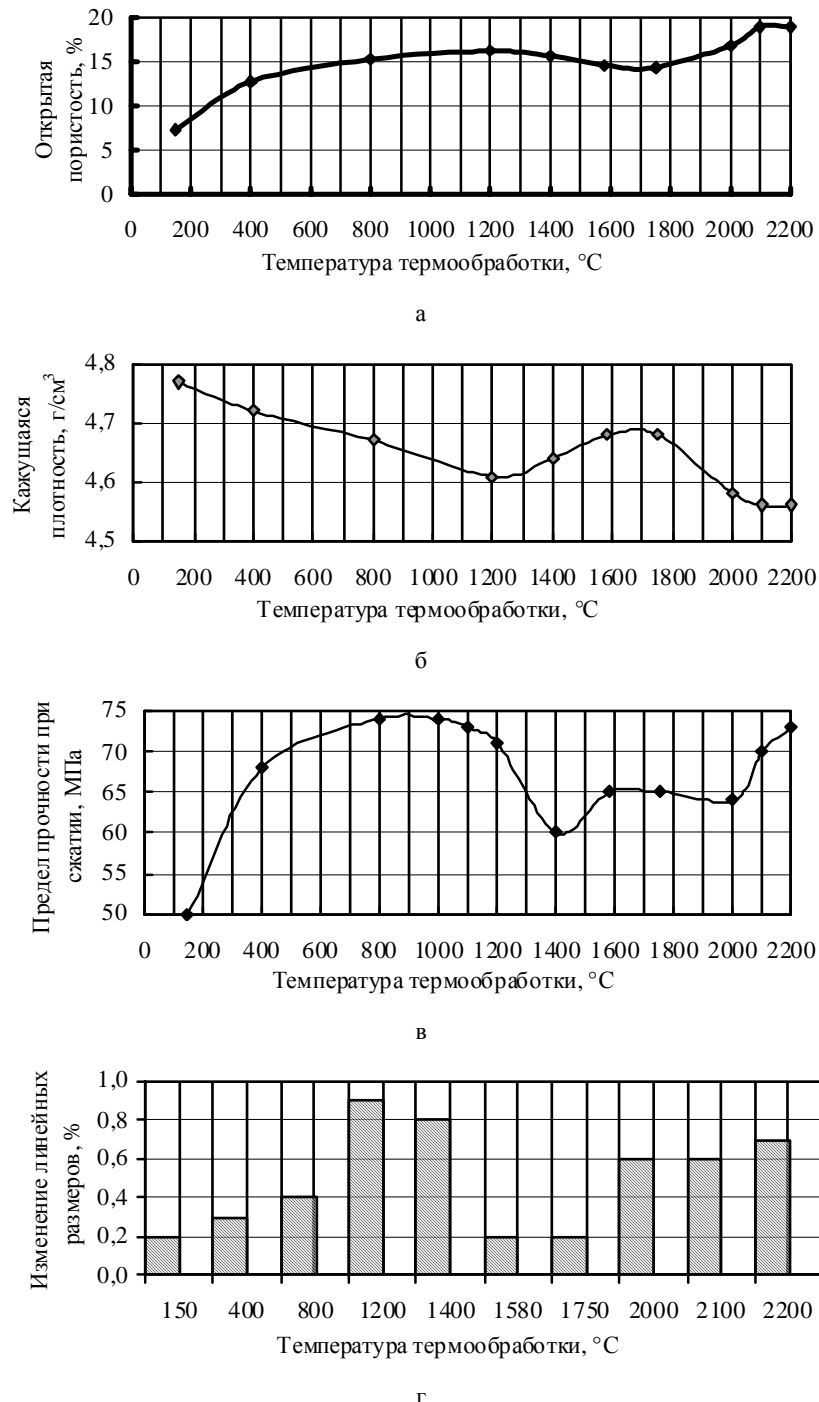


Рис. 2 – Зависимости от температуры термообработки образцов: а – открытой пористости, б – кажущейся плотности, в – предела прочности при сжатии, г – изменения линейных размеров.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что после термообработки образцов при 150 °С в них наблюдаются остаточные кристаллогидраты ортофосфорной кислоты и кристал-

логидраты находящиеся в стадии её дегидратации (рис. 4а). Контакт между ними и зернами  $ZrO_2$  плотный, что обеспечивает достаточно высокий показатель предела прочности при сжатии образцов,

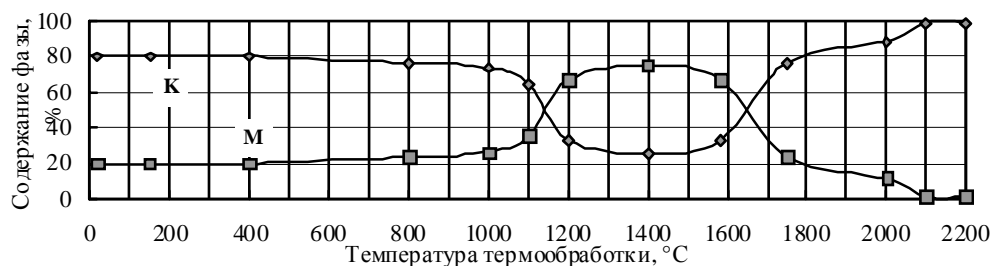
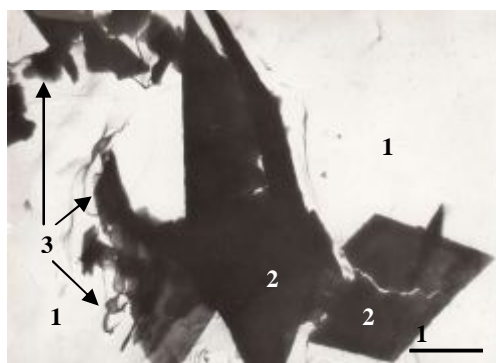
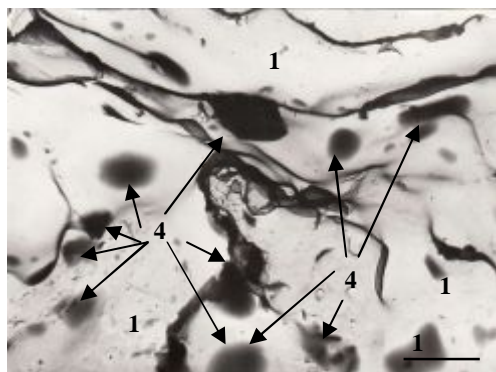


Рис. 3 – Залежність кількості кубічної (К) і моноклінної (М) фаз  $ZrO_2$  від температури термообробки образців

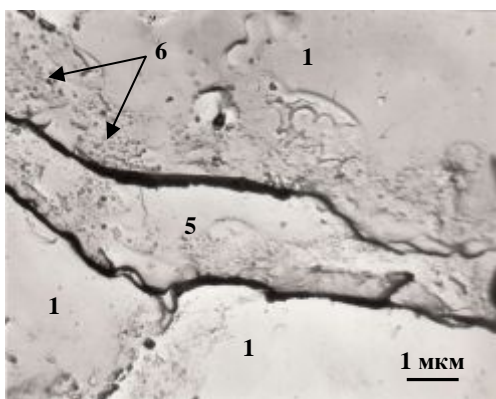
складаючий, як видно з рисунка 2в, 50 МПа.



а



б



в

Рис. 4 – Мікроструктура образців після термообробки: а – при 150 °С, б – 400 °С, в – 800 °С (електронний мікроскоп). Где: 1 – зерна  $ZrO_2$ ; 2 – кристаллогідрати  $H_3PO_4$ ; 3 – кристаллогідрати  $H_3PO_4$  в стадії дегідратації; 4 – дискретні сгустки решток розплавляючої кислоти;

5 – міжзернова склообразна прослойка; 6 – мельчайші утворення в склообразній масі.

Після термообробки образців при 400 °С кислота знаходиться переважно в розплавленому аморфному стані і покриває тонким шаром поверхню зерен. Але є ще рештки розплавляючої кислоти в формі розмитих дискретних сгустків (рис. 4б). Межа міцності при стисненні образців зростає при цьому від 50 до 68 МПа (рис. 1в).

В образцях, термооброблених при 800 °С, за даними петрографічних досліджень, навколо окремих малих (< 0,1 мм) зерен кубічного  $ZrO_2$  в зв'язці відзначається початок розпаду твердого розчину, що проявляється в утворенні тонких (~ 10 мкм) мелкопористих каемок з вторинного моноклінного  $ZrO_2$  з розміром частини < 3 мкм, кількість якого становить ~ 2 – 3 %.

В зв'язці відзначаються також каемки і включення неправильної форми розміром < 4 мкм, цементуючі малі зерна первинного моноклінного  $ZrO_2$  і кубічного  $ZrO_2$ , представлені ізотропним склоподібним речовиною з показателем заломлення  $n$  рівним  $1,529 \pm 0,005$  в кількості ~ 1 – 2 %.

Це склоподібне речовина має, ймовірно, склад, близький до скла монокальцієвого фосфата  $CaO \cdot P_2O_5$  (показатель його заломлення за даними [14], становить 1,544).

За даними електронно-мікроскопічних досліджень, розриваюча склообразна маса по зернам  $ZrO_2$  викликає на їх поверхні виникнення найменших (~ 0,2 – 0,08 мкм) утворень (рис. 4в).

На цьому ж рисунку (рис. 4в) показано фрагмент зразка, де в міжзерновому просторі між двома великими зернами затекла склообразна маса цементує ці зерна. Межа міцності при стисненні у образцях, термооброблених при 800 °С, досягає максимального значення (74 МПа).

Після термообробки образців при температурі 1200 °С (рис. 5) в дисперсній частині зразка спостерігається, за результатами петрографічних досліджень, переважно моноклінний  $ZrO_2$ , т. е. в дисперс-

ных зернах произошел практически полный распад кубического твердого раствора  $ZrO_2$  (рис. 5а).

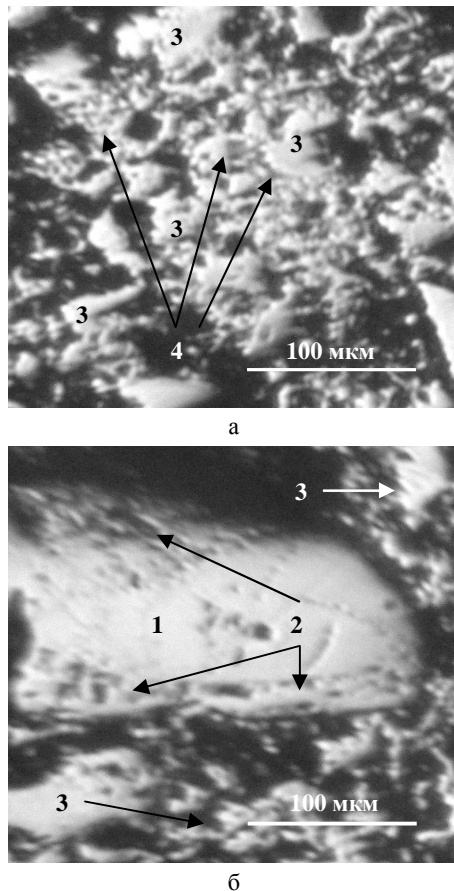


Рис. 5 – Микроструктура образца после термообработки при 1200 °С (оптический микроскоп) в дисперсной (а) и зернистой (б) части образца: 1 – кубический  $ZrO_2$  в зернах заполнителя; 2 – каемки из вторичного моноклинного  $ZrO_2$  на зернах заполнителя; 3 – тонкодисперсная связка, состоящая из моноклинного  $ZrO_2$ ; 4 – пленки стеклофазы в связке (участки серого цвета).

В крупных зернах заполнителя в результате распада кубического твердого раствора  $ZrO_2$  по периметру образуются прерывистые каемки шириной до 40 – 50 мкм из частиц моноклинного  $ZrO_2$  размером  $\leq 4$  мкм (рис. 5б).

Стекловидное вещество находится как в виде тонких ( $\leq 4$  мкм) пленок, плотно скрепляющих дисперсные частицы и зерна заполнителя, так и в свободном межзеренном пространстве.

Показатель светопреломления и количество стеклофазы возрастают до  $N \sim 1,600 \pm 0,005$  и  $\sim 4 - 6$  % соответственно, что свидетельствует об качественном изменении состава стеклофазы за счет вхождения в нее большего количества  $ZrO_2$ ,  $CaO$  и  $MgO$ .

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что после термообработки при температуре 1200 °С дисперсные частицы (от  $\sim 0,5$  до  $\sim 3 - 4$  мкм) плотно скреплены тонким слоем фосфат-

ной связки (рис. 6), что препятствует разрыхлению структуры при дестабилизации кубического  $ZrO_2$  и обеспечивает высокую прочность образцов, составляющую 71 МПа (рис. 2в).

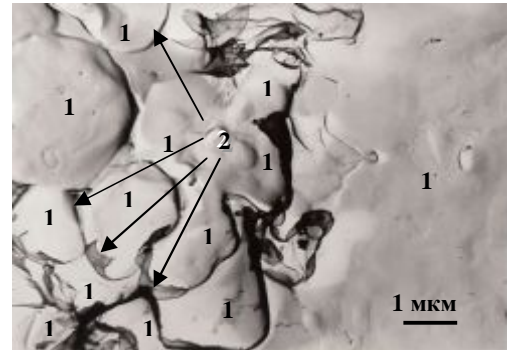


Рис. 6 – Микроструктура в дисперсной образца после его термообработки при температуре 1200 °С (электронный микроскоп): 1 – зерна моноклинного  $ZrO_2$ ; 2 – тонкие прослойки фосфатной стеклофазы.

В образцах, термообработанных при 1400 °С (рис. 7), продолжился распад кубического  $ZrO_2$  (рис. 7а). Об этом свидетельствует увеличение по периметру зерен ширины каемок до  $\sim 80$  мкм, в единичных случаях – до  $\sim 500 - 600$  мкм из частиц моноклинного  $ZrO_2$  размеры которых также увеличились до  $\sim 8 - 10$  мкм. Частицы первичного моноклинного  $ZrO_2$  в дисперсной части образца начинают спекаться и контакты между ними становятся плотнее. За счет этого увеличиваются участки, заполненные стеклофазой, также возрастает ее показатель светопреломления ( $N \sim 1,615 \pm 0,005$ ) и ее количество ( $\sim 4 - 7$  %).

Несмотря на то, что в образце произошел существенный распад кубического  $ZrO_2$  и увеличилось количество моноклинного  $ZrO_2$  до 75 %, этот процесс не привел к значительному снижению предела прочности при сжатии образцов, который составляет 60 МПа, т. е. уменьшается только на  $\sim 8$  %.

В образцах после термообработки при 1580 °С количество моноклинной фазы несколько уменьшается от 75 до 66 %, а кубической соответственно увеличивается от 25 до 34 %, т. е. происходит повторная стабилизация  $ZrO_2$ . Тонкодисперсная связка состоит из смеси первичного моноклинного  $ZrO_2$  и вторичного кубического  $ZrO_2$  с преобладанием моноклинного. Количество стеклофазы также составляет  $\sim 4 - 7$  %, но показатель ее светопреломления несколько возрастает ( $N \sim 1,620 \pm 0,005$ ). Частицы моноклинного  $ZrO_2$  в тонкодисперсной связке спекаются, увеличиваются в размерах (до  $\sim 15 - 20$  мкм) (рис. 7б). Увеличивается значение показателя предела прочности при сжатии образцов от 60 до 65 МПа (рис. 2в), что свидетельствует об интенсификации процесса спекания.

В образцах, обожженных при 1750 °С, отмечается интенсивный процесс повторной стабилизации моноклинного  $ZrO_2$ , проявляющийся в том, что тонкодисперсная связка уже практически полностью состоит из кубического  $ZrO_2$ , а также в том, что вокруг зерен заполнителя появляются плотные каемки из повторно образовавшегося кубического  $ZrO_2$ , шириной от ~ 8 до ~ 50 мкм (рис. 7в).

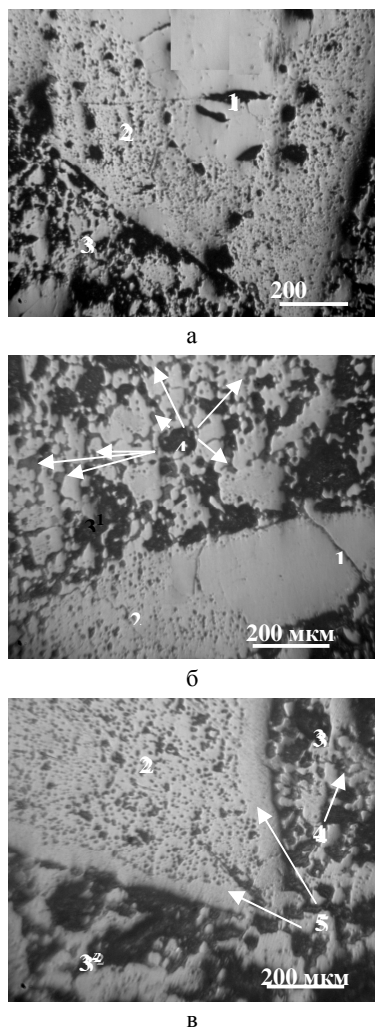


Рис. 7 – Микроструктура образцов после термообработки: а – при 1400, б – 1580, в – 1750 °С (оптический микроскоп): где – 1 – кубический  $ZrO_2$  в зернах заполнителя; 2 – каемки из вторичного моноклинного  $ZrO_2$  на зернах заполнителя; 3 – тонкодисперсная связка, состоящая из моноклинного  $ZrO_2$ ; 3<sup>1</sup> – тонкодисперсная связка, состоящая из смеси первичного моноклинного  $ZrO_2$ , и вторичного кубического  $ZrO_2$  с преобладанием моноклинного; 3<sup>2</sup> – тонкодисперсная связка, состоящая из кубического  $ZrO_2$ ; 4 – пленки стеклофазы в связке; 5 – каемки из повторно стабилизированного кубического  $ZrO_2$ .

Зерна в тонкодисперсной связке продолжают спекаться, при этом их размер увеличивается в среднем до ~ 20 – 25 мкм. Уменьшается количество стеклофазы до ~ 2 – 4 %.

В иммерсионном препарате в ней отмечаются единичные «точечные» округло-полигональные зерна с коэффициентом отражения, который выше, чем у стеклофазы, но ниже, чем у  $ZrO_2$ . Поскольку, согласно данным, приведенным на рисунке 8, количество  $P_2O_5$  в образце, обожженном при данной температуре, уменьшается незначительно, в то время как количество стеклофазы уменьшается примерно в 2 раза, а коэффициент отражения почти всегда имеет прямую зависимость с показателем светопреломления, это дает основание предположить, что данные кристаллические новообразования представляют собой фосфаты циркония, на что указывает также показатель светопреломления этих новообразований ( $N \sim 1,8 \pm 0,5$ ).

По данным электронномикроскопических исследований, отмеченные выше «точечные» новообразования в стеклофазе представлены кристаллическими зародышами размером ~ 0,008 – 0,05 мкм (рис. 9).

Значения предела прочности при сжатии и изменения линейных размеров образцов, обожженных при температуре 1750 °С, идентичны показателям этих свойств образцов после обжига при температуре 1580 °С (это видно из рис. 2в и рис. 2г).

В образцах после обжига при температуре 2000 °С (рис. 10) продолжается процесс повторной стабилизации диоксида циркония (кубический  $ZrO_2$  ~ 88 %). Образцы после обжига при температуре 2000 °С плотно спечены (рис. 10а).

Контакты на границе связка-заполнитель практически неразличимы. В тонкодисперсной связке отмечаются единичные пленочки остатков стеклофазы в количестве < 1 % с показателем светопреломления  $N < 1,740$  (по данным петрографических исследований). Некоторые зерна бывшей плавленной  $ZrO_2$  «приобретают» микроблочную структуру.

Эти зерна состоят из полигональных изометричных и удлинённых кристаллов с размерами от 30 (преимущественно) до 200 мкм, разделённых тончайшими плёнками стеклофазы или порами. В иммерсионном препарате в стеклофазе отмечается увеличение размеров кристаллических новообразований. Незначительное остаточное количество оксида фосфора в образце (до 0,53 %, что видно из рисунка 8), уменьшение количества стеклофазы и повышение показателя ее светопреломления свидетельствуют об изменении химического состава и об интенсификации процесса кристаллизации стеклофазы после термообработки образцов при температуре 2000 °С. Электронномикроскопическими исследованиями показано, что вокруг зерен кубического  $ZrO_2$  в межзеренной связке наблюдаются каемки толщиной от 0,09 до 0,9 мкм разной структуры (однородной гомогенной и микроблочной).

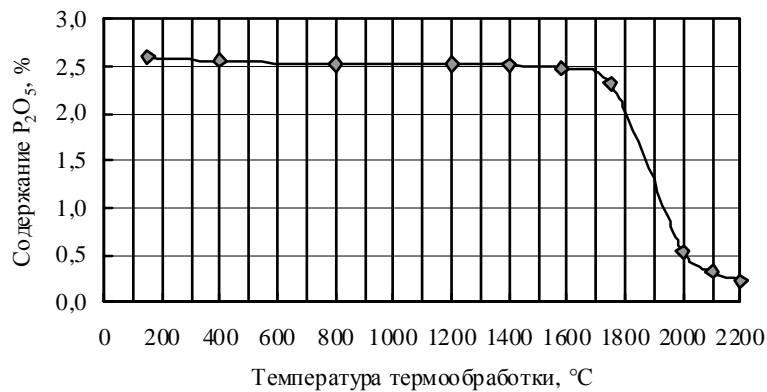


Рис. 8 – Зависимость содержания оксида фосфора в образцах от температуры их термообработки

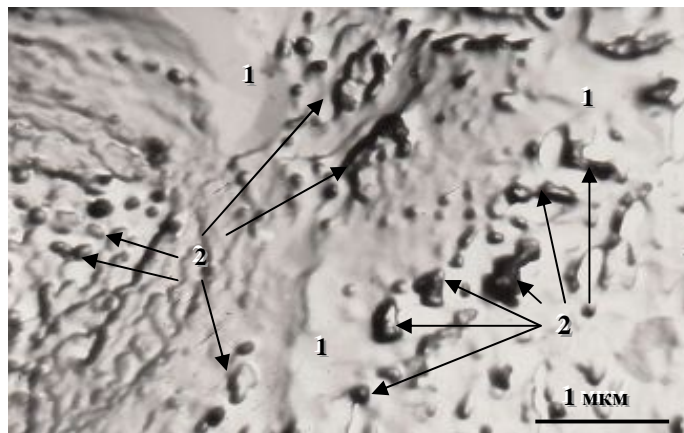
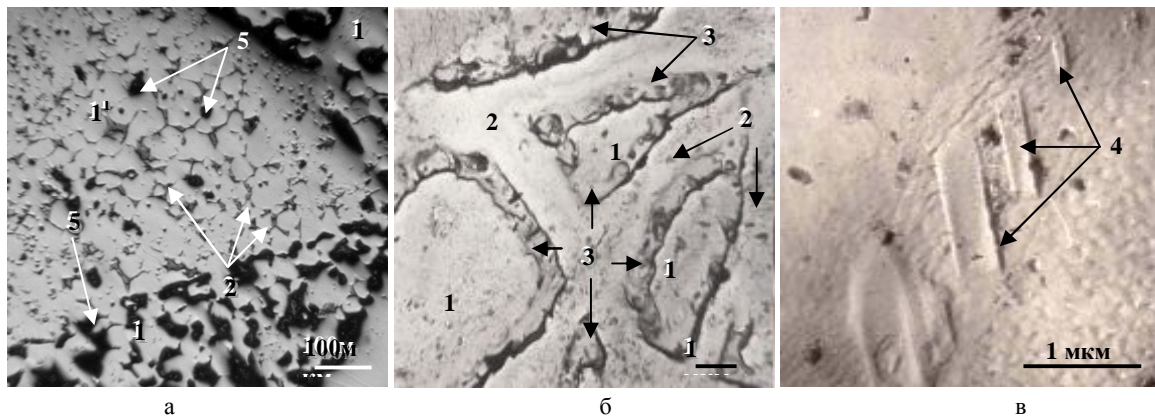


Рис. 9 – Микроструктура образца после термообработки при 1750 °C (электронный микроскоп): 1 – стеклофаза, состоящая из аморфных фосфатов; 2 – новообразования зародышей кристаллических фосфатов.

Рис. 10 – Микроструктура образца после термообработки при 2000 °C в оптическом (а) и электронном (б, в) микроскопе: 1 – зерна ZrO<sub>2</sub>; 1<sup>1</sup> – зерно ZrO<sub>2</sub> с «приобретенной» микроблочной структурой; 2 – стеклофаза в тонкодисперсной связке между зернами диоксида циркония и между кристаллами в зерне ZrO<sub>2</sub>; 3 – каемки с микроблочной структурой вокруг зерен кубического ZrO<sub>2</sub>; 4 – столбчатые кристаллы; 5 – поры.

На рисунке 10б показаны каемки с микроблочной структурой, состоящие из смеси кристаллизующейся стеклофазы и дисперсных частиц ZrO<sub>2</sub>, т. е. кристаллизация стеклофазы вокруг зерен происходит значительно быстрее, чем в межзеренном пространстве.

Размеры кристаллов в каемках составляют 0,1 – 0,3 мкм. Кроме того, в межзеренной связке в стеклофазе появляются столбчатые (брускообразные)

кристаллы с размерами ~ 0,3 – 1 мкм (рис. 10в), которые можно рассматривать как упрочняющий структурный фактор.

Образцы, обожженные при 2100 °C (рис. 11) состоят практически только из кубического ZrO<sub>2</sub>. В них в межзеренной связке в одном и том же образце наблюдаются локализованные участки с различной структурой:



– ликвационной, состоящей из несмешивающихся стеклофаз (рис. 11а), являющейся базой для образования микророзародышей кристаллов (рис. 11б);

– ликвационной, в которой количество микророзародышей, увеличившихся до размеров 0,05 – 0,1 мкм, преобладает над количеством оставшейся стеклофазы (рис. 11, в);

– объемноакристаллизовавшейся структурой, состоящей преимущественно из изометричных кристаллов с размерами 0,4 – 0,6 мкм, сцементированных между собой тончайшими, практически не различимыми прослойками стеклофазы, и в незначительном количестве столбчатых кристаллов с размерами  $\sim 0,3 \times 2$  мкм (рис. 11г).

Наличие в межзеренной связке в образцах, обожженных при 2100 °С, указанных видов структур свидетельствует об образовании в них, при принятых составе массы и режиме термообработки, прочных микроблочных ситаллоподобных структур, что согла-

суется с технологией получения ситаллов и их микро-структурой [15].

Образцы, обожженные при 2200 °С также состоят практически полностью из кубического  $ZrO_2$ .

В них в межзеренной связке имеется значительно больше локализованных участков с аналогичной объемноакристаллизовавшейся ситаллоподобной микроблочной структурой с размерами изометричных кристаллов 0,6 – 0,8 мкм.

Размеры отдельных столбчатых кристаллов в этих образцах увеличились до  $\sim 3,5$  мкм (рис. 11д – ж).

Ликвационная структура практически отсутствует.

Образование такой прочной ситаллоподобной структуры создает упрочняющие центры по объему образца, тем самым сохраняя и несколько повышая его прочность от 64 МПа после термообработки при 2000 °С до 73 МПа после термообработки при 2200 °С.

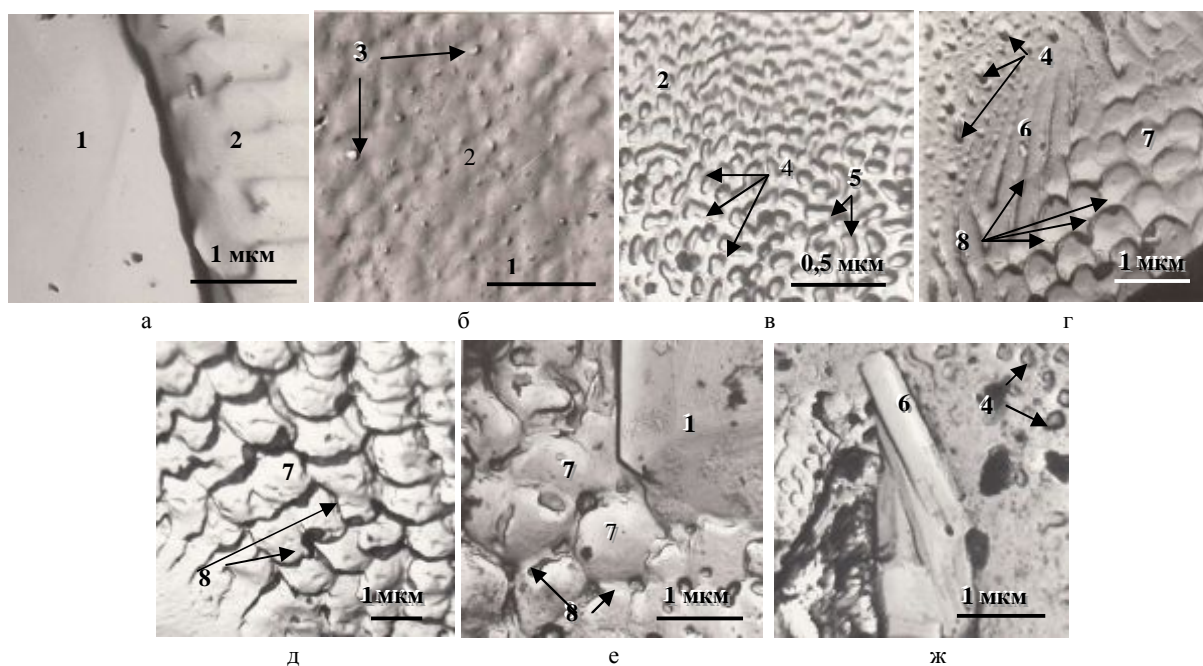


Рис. 11 – Микроструктура межзеренного пространства образцов после термообработки: а, б, в, г – при 2100 °С и д, е, ж – при 2200 °С (электронный микроскоп): 1 – зерно исходного кубического  $ZrO_2$ ; 2 – несмешивающиеся стеклофазы; 3 – микророзародыши кристаллов с размерами  $< 0,02$  мкм; 4 – микророзародыши кристаллов с размерами 0,05 – 0,1 мкм; 5 – микророзародыши столбчатых кристаллов; 6 – столбчатые кристаллы; 7 – изометричные кристаллы с размерами  $< 1$  мкм; 8 – тончайшие прослойки стеклофазы между кристаллами.

Для образцов, термообработанных при температурах 2000 – 2200 °С отмечается незначительное увеличение линейных размеров, составляющее 0,6 – 0,7 %.

Таким образом, в результате выполненных исследований изучены фазовый состав и структура образцов из набивной массы на фосфатной связке на основе плавленного  $ZrO_2$ , стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и

2,6 % MgO, и содержащей 20 % моноклинного диоксида циркония, после их термообработки в диапазоне температур 150 – 2200 °С.

### Заключение

Изучены фазовый состав и структура образцов из набивной массы на основе  $ZrO_2$ , стабилизированного комбинированной добавкой CaO (2,9 %) и MgO

(2,6 %), на фосфатной связке, после их термообработки в диапазоне температур 150 – 2200 °С. Установлено, что при температуре ~ 800 °С начинается уменьшение в образцах количества кубического диоксида циркония и увеличение, соответственно, моноклинного, т. е. происходит дестабилизация кубической фазы ZrO<sub>2</sub> (распад твердого раствора CaO и MgO в ZrO<sub>2</sub> с одновременным образованием фосфатов циркония кальция и магния) и этот процесс продолжается до температуры ~ 1400 °С, при которой содержание кубического ZrO<sub>2</sub> в образцах является минимальным, а моноклинного, соответственно максимальным. Однако это не приводит к значительному разупрочнению образцов при данных температурах ( $\sigma_{сж}$  снижается от 74 до 60 МПа).

В интервале температур 1400 – 1580 °С начинается увеличение в образцах количества кубического ZrO<sub>2</sub> и уменьшение, соответственно моноклинного, т.е. происходит повторная стабилизация ZrO<sub>2</sub>, с одновременным распадом фосфатов циркония, кальция и магния. В интервале температур 1580 – 1750 °С наблюдается некоторое уменьшение в образцах количества стеклофазы, в то же время содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> остается практически таким же, как и у исходных образцов. При 1750 °С дисперсная часть образца уже практически полностью состоит из кубического ZrO<sub>2</sub>. При охлаждении образцов после термообработки при этой температуре начинается процесс кристаллизации стеклофазы.

Термообработка образцов при температуре 2000 °С приводит к увеличению содержания в них кубической ZrO<sub>2</sub> до 87 %. Количество P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образцах уменьшается до 0,5 % (у исходных 2,6 %), т.е. происходит практически полный распад фосфатной связки. Хотя прочность образцов несколько снижается по сравнению с температурами 1580 и 1750 °С, однако она является достаточно высокой (~ 62 МПа) за счет начала образования при температуре 2000 °С в межзеренной связке в процессе кристаллизации стеклофазы кристаллической микроблочной структуры. После термообработки образцов при 2100 и 2200 °С в них содержится практически только кубический ZrO<sub>2</sub>, в межзеренной связке образуются локализованные участки с хорошо сформировавшейся прочной, кристаллической, микроблочной, ситаллоподобной структурой, состоящей преимущественно из изометричных кристаллов с преобладающим размером ≤ 1 мкм. Образование такой структуры обеспечивает прочное цементирование зерен заполнителя и, вследствие этого, высокую прочность образцов (70 – 73 МПа), что в свою очередь обеспечит конструкционную прочность

футеровки, изготовляемой из разработанной массы при температурах 2000 – 2200 °С.

#### Список литературы

1. Караулов А. Г. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов // Огнеупоры. – 1975. – № 7. – С. 40 – 46.
2. Караулов А. Г. 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 from zirconium dioxide stabilized by yttrium*. UNITECR-2003 Congress, 19-22 oct. 2003, proceedings, Osaka, Japan, 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*. International Colloquium on Refractories. Eurogress, 28-29 sep. 2005, proceedings, Aachen, 2005, pp. 134 – 137.
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G. *Investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black*. UNITECR-2013, 10-13 sept. 2013, proceedings, Victoria, Canada, 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*. 6<sup>th</sup> International Symposium on Refractories, 18-21 oct. 2012, proceedings, Zhengzhou, China, 2012, pp. 272 – 275.
7. Пат. 74643 Україна, МПК<sup>6</sup> С 04 В 35/48 Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, І. Г. Шулик; Т. Г. Гальченко, С. В. Баранова; заявник та патенто-власник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». – № 20031211107; заявл. 08.12.2003; опубл. 16.01.2006, 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 и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». – 2015. – № 115. – С. 3 – 15.
9. Примаченко В. В. Влияния вида плавного 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». – 2016. – № 116. – С. 32 – 42.
10. 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 и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апр. 2015 г.: тезисы докл. – Х., 2015. – С. 3 – 4.
11. Высоковогнетривні матеріали з діоксида цирконія / [Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. і др.]. – М.: Металлургія, 1985. – 136 с.
12. Раздьяконова Г. И. Состояние и перспективы развития производства технического углерода / Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 10 – 15.
13. Будников П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. – М.: Металлургия, 1971. – 192 с.

14. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / [Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.]. – М.-Л.: Наука, 1969. – Вып. первый. Двойные системы. – 549 с.
15. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы / А. И. Бережной. – М.: Машиностроение, 1981. – 464 с.

## References (transliterated)

- Karaulov A. G. *Ramming compounds of zirconia with orthophosphoric binder*. Refractories, 1975, Vol. 16, Iss. 7-8, pp. 434 – 441.
- 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.
- Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. *Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium*. UNITECR-2003 Congress, 19-22 oct. 2003, proceedings, Osaka, Japan, 2003, pp. 221 – 224.
- 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*. International Colloquium on Refractories, Eurogress, 28-29 sept. 2005, proceedings, Aachen, 2005, pp. 134 – 137.
- Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G. *Investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black*. UNITECR-2013, 10-13 sept. 2013, proceedings, Victoria, Canada, 2013, pp. 1116 – 1121.
- 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*. 6-th International Symposium on Refractories, 18-21 oct. 2012, proceedings, Zhengzhou, China, 2012, pp. 272 – 275.
- Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G.; Galchenko T. G., Baranova S. V. *Vysokovohnetnyyka masa* [High refractory bulk]. Patent Ukraine, No 74643, 2003.
- 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 dobavkoy, 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" [The collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"], 2015, No 115, pp. 3 – 15.
- 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" [The collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"], 2016, No 116, pp. 32 – 42.
- Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. *Vliyaniye stabilizirovannoy 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: mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Technology and application of refractories and technical ceramics in industry: Intern. Sci.-techn. Conf.], abstracts of reports, 28-29 apr., 2015, Kharkov, 2015, pp. 3 – 4.
- Rutman D. S., Toropov Y. S., Pliner S. Y., Neumin A. D., Polezhaev Y. M. *Vysokoogneupornyye materialy iz dioksida tsirkoniya* [High-refractory materials from zirconium dioxide]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1985, 136 p.
- Razdyakonova G. I., Kokhanovskaya O. A. *Sostojanie i perspektivy razvitiya proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda* [State of Art and Development Prospects of Carbon Black Production]. Kaucuk i Rezina [Caoutchouc and Rubber], 2013, No 3, pp. 10 – 15.
- Budnikov P. P., Khoroshavin L. B. *Ogneupornyye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory castables on phosphate bonds]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1971, 192 p.
- Toropov N. A., Barzakovskiy V. P., Lapin V. V., Kurtseva N. N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem, spravochnik* [Diagrams of the state of silicate systems. Handbook]. Moscow, Leningrad, Nauka Publ, 1969, Iss. First: Dvoynnyye sistemy [Dual systems], 549 p.
- Berezhnoy A. I. *Sitally i fotositally* [Sital and photositals]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ, 1981, 464 p.

Поступила (received) 16.08.17

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Вплив температури термообробки на фазовий склад і структуру зразків з набивної маси на основі ZrO<sub>2</sub>, стабілізованого комбінованою добавкою CaO і MgO, на фосфатній зв'язці / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский, В. В. Варганов, Э. Л. Карякіна, Т. Г. Тишина, Н. К. Терлецка // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 74 – 86. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Влияние температуры термообработки на фазовый состав и структуру образцов из набивной массы на основе ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO, на фосфатной связке / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. О. Шишковский, В. В. Варганов, Э. Л. Карякина, Т. Г. Тишина, Н. К. Терлецкая // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 74 – 86. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Influence of the heat treatment temperature on the phase composition and structure of the samples of the ram mass based on ZrO<sub>2</sub> stabilized by the combined addition of CaO and MgO on a phosphate binder /**

V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulik, D. A. Shishkovskiy, V. V. Varganov, E. L. Karyakina, T. G. Tishina, N. K. Terletskaaya // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 74 – 86. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

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

**Мартиненко Валерій Владленович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, директор; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Мартыненко Валерий Владленович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», директор; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Martynenko Valery Vladlenovich** – Candidate of Technical Sciences (PhD), Senior Researcher, PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Director; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Примаченко Володимир Васильович** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, головний науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Примаченко Владимир Васильевич** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», главный научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Primachenko Vladimir Vasilevich** – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher of PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Chief Researcher; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Шулик Ірина Германівна** – кандидат технічних наук, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, завідувач лабораторії; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Шулик Ирина Германовна** – кандидат технических наук, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», заведующая лабораторией; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Shulik Irina Germanivna** – Candidate of Technical Sciences (PhD), PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Head of Laboratory; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Шишковський Дмитро Олексійович** – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, молодший науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Шишковский Дмитрий Алексеевич** – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», младший научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Shishkovskiy Dmiiry Alekseevich** – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Junior Researcher; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Варганов Володимир Валентинович** – кандидат технічних наук, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, виконуючий обов’язки завідувача лабораторії; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Варганов Владимир Валентинович** – кандидат технических наук, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», исполняющий обязанности заведующего лабораторией; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Varganov Volodymyr Valentinovich** – Candidate of Technical Sciences (PhD), PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Acting Head of Laboratory; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Карякіна Елеонора Леонідівна** – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, старший науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Карякина Элеонора Леонидовна** – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», старший научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Karyakina Eleonora Leonidovna** – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Senior Researcher; tel: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Тишина Тетяна Георгіївна** – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, провідний інженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Тишина Татьяна Георгиевна** – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», ведущий инженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Tishina Tetyana Georgievna** – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Leading Engineer; tel: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Терлецька Наталія Карпівна** – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, провідний інженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Терлецкая Наталья Карповна** – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», ведущий инженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.

**Terletskaia Natalia Karpovna** – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Leading Engineer; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukniio@kharkov.ukrtel.net.