

УДК 666.295.4:666.75

## ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

© Канд. техн. наук Р.Ю. Попов<sup>1</sup>, канд. техн. наук Е.М. Дятлова<sup>1</sup>, канд. техн. наук О.А. Сергиевич<sup>1</sup>, канд. техн. наук Т.В. Колонтаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь



Попов Р.Ю.



Дятлова Е.М.

В статье представлены сведения о процессах, протекающих вследствие длительного термического воздействия на термостойкие керамические материалы, полученные в многокомпонентных системах на основе малорасширяющихся кристаллических фаз. Детально изучены фазовый состав, структура и свойства керамики. Установлена взаимосвязь «структура — фазовый состав — свойства» керамического материала при его термоциклировании.

**Ключевые слова:** муллит, кордиерит, тиалит, сподумен, термическое воздействие, свойства материала, структура, фазовый состав керамики.

The information about the processes taking place due to prolonged thermal exposure to heat-resistant ceramic material obtained in multicomponent systems based on crystalline phases with low coefficient of thermal expansion is presented. The phase composition, structure and properties of ceramics have been investigated in detail. The relationship "structure — phase composition — property" of the ceramic material in the process of thermocycling has been established.

**Keywords:** mullite, cordierite, tealit, thermal effects, material properties, structure, phase composition of ceramics.

### Введение

Развитие современных направлений различных отраслей промышленности (авиационная техника, ракетостроение, радиоэлектроника, ядерная энергетика и т.д.) невозможно без применения новых конструкционных термостойких керамических материалов.

Подобные материалы должны характеризоваться комплексом физико-технических свойств, обеспечивающих их длительную эксплуатацию в условиях постоянных и переменных термомеханических нагрузок, т.е. долговечность. Такими свойствами являются термическая стойкость, прочность, высокая огнеупорность и химическая устойчивость [1]. Основной причиной выхода из строя керамических изделий является «старение» материала в процессе экс-

плуатации, из которого они изготовлены. Под «старением» понимается существенное изменение структуры, фазового состава и свойств керамики, вследствие чего становится невозможным ее дальнейшая эксплуатация. Наиболее сильное воздействие на указанные характеристики оказывает высокая температура и термический удар [1]. Для синтеза материалов с заданным комплексом термомеханических характеристик необходимо установить взаимосвязь между критериальными показателями термических свойств, составом и структурой керамики, которая имеет свои особенности для различных оксидных систем.

В металлургии явления, связанные с процессом «старения», известны давно, однако в технологии производства керамических материалов, значительно

отличающихся фазовым составом, структурой и условиями службы, они изучены недостаточно, хотя данные сведения представляют не только научный, но и практический интерес.

Приблизительно треть огнеупорных керамических материалов разрушается вследствие недостаточной термостойкости при температурах более низких, чем их огнеупорность. В основе явлений, вызывающих термическое разрушение материалов, лежат процессы, связанные с возникновением в материале напряжений. Термические напряжения бывают двух видов: напряжения I рода, вызываемые градиентом температур, и напряжения II рода, вызываемые анизотропией температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), химическими реакциями, расширением кристаллических фаз при полиморфизме. Эти напряжения возникают при постоянной температуре, их называют иногда химическими. В обоих случаях напряжения возникают тогда, когда материал под воздействием тех или иных факторов не может свободно изменять свой объем [2]. Термостойкость керамики не является физическим свойством материала, а представляет собой комплексную характеристику, зависящую от многих факторов. Для ее теоретической оценки исследователями предложено более 20 критериев [3]. Наиболее значимый из них — критерий термического сопротивления материала. Одним из основных факторов, обеспечивающих высокую термостойкость керамики, является ТКЛР. Чем ближе он к нулю, тем выше термическое сопротивление материала и, как следствие, термостойкость изделий из него. Немаловажное значение играют механические, упругие свойства материала, а также структура керамики и ее способность к релаксации термических напряжений при резких перепадах температуры.

Для получения термостойких керамических материалов выбор малорасширяющихся кристаллических фаз с низким ТКЛР весьма ограничен. В табл. 1 приведено их наименование и некоторые характеристики [3].

Как видно из представленных данных, некоторые из кристаллических фаз имеют отрицательные значения температурного коэффициента линейного

Таблица 1. Кристаллические фазы с низким значением ТКЛР

Вид кристаллической фазы (молекулярная формула)	Характеристики материала	
	Средние значения ТКЛР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$ (20—300 °C)	Температура плавления, °C
$\beta$ -Эвкрипит ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	-8,6	1388
$\beta$ -Сподумен ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )	+0,9	1380
Кордиерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )	+2,6	1470
Цельзиан ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	+2,7	1640
Тиалит ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )	-1,9	1890

расширения, что свидетельствует о том, что материал, полученный на их основе, при термическом воздействии способен сжиматься по некоторым кристаллографическим направлениям, в отличие от большинства, что в некоторых случаях их применения дает ряд преимуществ.

Термостойкая керамика способна выдерживать умеренные циклические нагрузки (футеровка печей периодического действия, обжиговых вагонеток), а также жесткие термические удары (керамические элементы индукционных печей, лещадки и т.д.), при этом процесс термического разрушения происходит совершенно по-разному. В керамике в условиях длительного воздействия высоких температур происходит изменение первоначальных свойств, что связано с процессами преобразования микроструктуры, как за счет продолжающихся процессов спекания, так и за счет возникающих механических напряжений.

Целью настоящей работы является исследование процессов, протекающих в термостойких керамических материалах вследствие их длительной эксплуатации. В качестве объектов исследования выбраны керамические материалы, синтезированные в системах  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  [4—9], отличающиеся температурой синтеза, структурой и фазовым составом, представляющим сочетание различных малорасширяю-

щихся и высокопрочных кристаллических фаз.

Регулируя заданный химический состав исходных компонентов и режим синтеза, можно получить рациональное сочетание необходимых кристаллических фаз и стеклофазы; используя технологические факторы, можно создать способную к релаксации текстуру материала, которая в совокупности с микроструктурой обеспечит высокую термостойкость изделий.

Представляет научно-практический интерес получение термостойких материалов с повышенными механическими характеристиками на основе вышеуказанных систем с использованием малых количеств добавок активных металлов, в частности алюминия. Введение данных добавок способствует активизации процессов спекания и фазообразования ввиду протекания в смеси экзотермических реакций и образования активной формы оксидных соединений [10].

В случае длительной эксплуатации при высоких температурах в керамических материалах развиваются процессы «старения», которые выражаются в изменении структуры, фазового состава и, как следствие, ухудшение технических показателей. Характер термического «старения» определяется видом и параметрами температурного воздействия, текстурой, микроструктурой и критериальными свойствами керамики [11]. В данной работе представлены результаты исследования влияния длительно-

го термического воздействия на структуру, фазовый состав и свойства термостойких керамических материалов, синтезированных на основе различных оксидных систем.

### Методика, материалы и результаты эксперимента

Синтез материалов осуществлялся на основе природного сырья (огнеупорная глина Веселовского месторождения (Украина), тальк онотский (Россия)), технического глинозема, а также химических реактивов — диоксида титана и карбоната лития.

Шихтовые составы масс проектировались таким способом, чтобы обеспечить соотношение основных оксидов в материале эквивалентное заданному фазовому составу керамики. Массы готовились совместным сухим помолом компонентов до остатка на сите № 0063 в количестве 2–3 %. Из полученных масс с влажностью 6–7 % формовались опытные образцы методом полусухого прессования. Давление прессования составляло 35–40 МПа. Сушку опытных образцов осуществляли в сушильном шкафу при температуре  $110 \pm 5$  °С, а обжиг — в электрической печи при оптимальных температурно-временных условиях для каждого состава керамики.

Температура синтеза, фазовый состав и основные свойства опытных образцов керамических материалов, выбранных для дальнейшего исследования, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика образцов синтезированной керамики

Характеристика	Керамика на основе системы		
	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$	$Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	$Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$
Температура синтеза, °С	1250	1200	1450
Фазовый состав	кордиерит ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ), муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), кварц ( $SiO_2$ )	$\beta$ -сподумен ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ), шпинель ( $MgO \cdot Al_2O_3$ )	тиалит ( $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ ), муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), рутил ( $TiO_2$ )
Водопоглощение, %	14,6	15,3	6,9
Пористость открытая, %	24,9	28,3	19,0
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	1703	1850	2760
Прочность при изгибе, МПа	34,9	40,2	60,2
ТКЛР · 10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup> (20–300 °С)	2,7	1,05	1,29
Коэффициент теплопроводности, Вт/м · К	1,16	1,33	2,39

Как видно из табл. 2, исходные керамические материалы являются мало расширяющимися с довольно высокой механической прочностью, что обусловлено рациональным сочетанием кристаллических фаз с низким ТКЛР (кордиерита,  $\beta$ -сподумена и тиалита) и фаз с достаточно высокой прочностью (муллит, шпинель).

При термическом воздействии на керамику большое значение имеет вид термической нагрузки. При резком термоциклировании ввиду кратковременности воздействия температуры фазовые превращения в материале практически не происходят, в основном имеют место физические процессы возникновения механических напряжений из-за резких перепадов температуры и неравномерности прогрева керамики. При этом главными критериями сохранения целостности образца являются способность структуры к релаксации этих напряжений, достаточная механическая прочность и низкий температурный коэффициент линейного расширения.

При плавном термоциклировании за счет более длительного воздействия температуры (особенно, если она близка к температуре спекания) в керамике происходят фазовые превращения, которые могут значительно повлиять на ее физико-химические свойства и дальнейшее поведение при нагревании.

При проведении данного исследования режим термоциклирования был приближен к условиям службы футеровки печей периодического действия, обжиговых вагонеток и огнеприпаса. Опытные образцы помещались в электрическую печь и нагревались до 1200 °С со скоростью 250 °С/ч, выдерживались 1 ч при максимальной температуре и затем инерционно охлаждались. После каждых 10 циклов термоциклирования образцы подвергались контролю внешнего вида, определялись их критериальные свойства и фазовый состав.

Следует отметить, что образцы из муллито-кордиеритовой и муллито-тиалитовой керамики выдержали 100 теплосмен без видимых нарушений поверхности. На некоторых образцах из литийсодержащей керамики после 60 теплосмен появились единичные волосяные трещины, количество и размеры которых увеличились при дальней-

шем термоциклировании и после 100 теплосмен только единичные образцы этой керамики сохранили целостность.

Изменения критериальных свойств опытных образцов в процессе термоциклирования приведены в табл. 3.

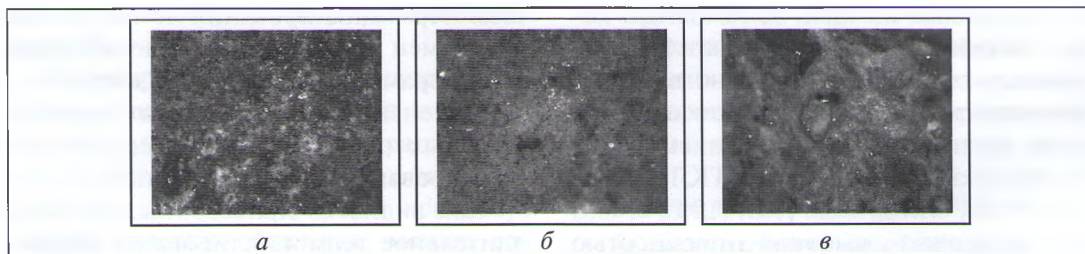
Как видно из приведенных данных, длительное термоциклирование оказывает неодинаковое воздействие на керамику разного фазового состава. Наибольшее разрушительное воздействие характерно для образцов из литийсодержащей керамики, а наименьшее — муллито-тиалитовой.

Можно предположить, что эти отличия обусловлены не только различием фазового состава керамики, но и температурой ее синтеза. Совершенно очевидно, что в керамике, полученной при температуре, близкой к температурным условиям последующего термоциклирования, при испытании будут происходить не только физические и физико-химические, но и химические процессы, т.е. будут активно продолжаться процессы спекания, что в свою очередь оказывает влияние на ее свойства. Это касается литийсодержащей керамики. Наоборот, если температура синтеза керамики намного превышает температуру испытаний (для муллито-

Таблица 3. Изменение физико-химических свойств опытных образцов керамики в процессе термоциклирования

Наименование свойства	Количество циклов, показатели свойств						
	0	10	30	50	70	90	100
Муллито-кордиеритовая керамика							
Водопоглощение, %	14,6	13,8	12,6	12,3	13,1	15,9	16,7
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	1703	1750	1820	1820	1735	1670	1660
ТКЛР $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2,70	2,35	1,82	1,60	1,72	1,87	2,2
Муллито-тиалитовая керамика							
Водопоглощение, %	6,9	7,0	6,8	6,3	5,6	7,8	8,8
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	2760	2750	2770	2900	2950	2650	2610
ТКЛР $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	1,29	1,30	1,10	1,12	1,23	1,41	1,53
Сподумено-шпинельная (литийсодержащая) керамика							
Водопоглощение, %	15,3	12,6	10,8	11,0	14,1	трещины	
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	1850	1910	1940	1950	1906		
ТКЛР $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	1,05	2,10	3,11	3,81	3,75		

**Рис. 1.**  
Структура поверхности опытных образцов муллито-кордиеритовой керамики, прошедших термоциклирование в электрической печи:  
а — исходный;  
б — после 50 теплосмен;  
в — после 100 теплосмен ( $\times 100$ )



тиалитовой керамики эта разница составляет более  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), то в ней, в основном, происходят физические процессы и частично физико-химические, так как основные химические процессы и массоперенос вещества завершены были при более высокой температуре обжига. Однако в такой керамике происходят процессы собирательной рекристаллизации, энергия активации которой по З.В. Дегтяревой значительно ниже, чем энергия активации спекания [4].

Крупные кристаллы увеличивают свои размеры за счет мелких. При этом примеси из кристаллов диффундируют к границе, образуемая хотя и в небольших количествах жидкая фаза тоже сосредотачивается на границе зерен, формируется межкристалльная фаза постоянно меняющегося состава, которая ослабляет связь между кристаллами.

Это может вызвать увеличение размера или количества микротрещин на поверхности и повышение открытой пористости, закрытая пористость при

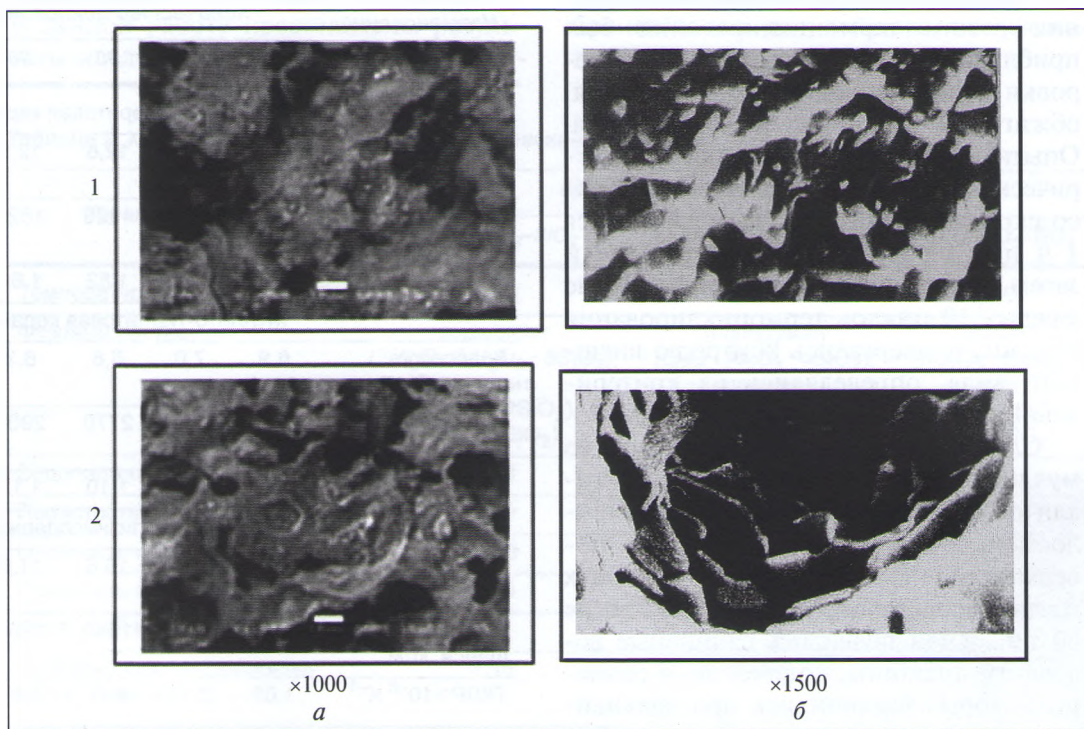
этом остается такой же, так как истинная растет на величину прироста открытой пористости (рис. 1, 2).

Межкристалльная фаза менее устойчива в термодинамическом смысле, обладает большей упругостью пара и поэтому склонна к испарению, что опять-таки приводит к повышению пористости. Закрытая пористость претерпевает сначала качественные изменения (форма, размеры), а затем увеличивается и количественно при превышении 50—60 циклов термоциклирования.

Процесс рекристаллизации сопровождается коалесценцией пор, т.е. их слиянием. При этом общий объем закрытых пор практически не увеличивается, а только растут их размеры (рис. 2).

Это происходит за счет развития поверхностной диффузии испарения-конденсации под действием градиента температуры. Кроме того, поры могут передвигаться при высоких температурах как единое целое под действием давления газа, заключенного в поре.

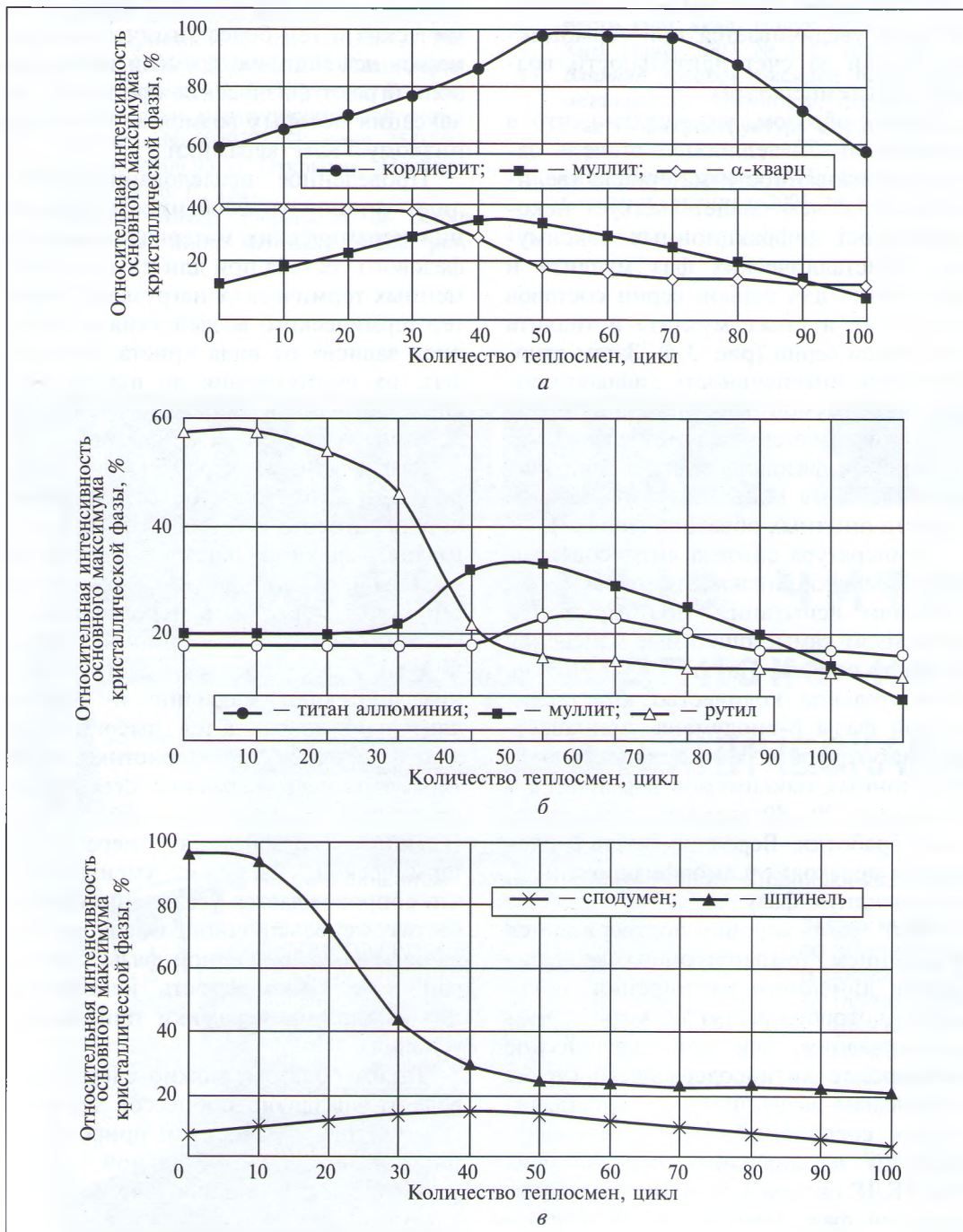
**Рис. 2.**  
Микроструктура опытных образцов муллито-кордиеритовой (а) и титалитовой (б) керамики (внутренний слой), прошедших термоциклирование в электрической печи:  
1 — 10 теплосмен;  
2 — 60 теплосмен



При столкновении двух пор происходит их слияние и уменьшение кривизны, т.е. уменьшение свободной энергии системы [3]. Изменение фазового состава опытных образцов в процессе термоциклирования представлено на рис. 3 а–в). Несмотря на то что качественный фазовый состав опытных образцов в процессе термоциклирования не изменяется, относительная интенсивность дифракционных максимумов составляющих кристаллических фаз свидетельствует об изменении их соотношения. Наименьшее влияние длитель-

ного термоциклирования на фазовый состав отмечается для муллито-тиалитовой керамики, только после 50 теплосмен несколько уменьшается количество рутила и повышается доля основных фаз тиалята и муллита, а в дальнейшем соотношение фаз практически не меняется. Это обуславливает определенную стабильность физико-химических характеристик материала.

В муллито-кордиеритовой керамике процессы протекают более активно. До 50–70 циклов «нагрева–охлаждения» повышается доля основных крис-



**Рис. 3.** Изменение интенсивности дифракционных максимумов образцов в процессе длительного термоциклирования: а — муллито-кордиеритовой; б — муллито-тиалитовой; в — литий-содержащей

таллических фаз, снижается интенсивность пиков кварца, который, вероятно, частично идет на формирование кордиерита и частично переходит в стекловидную фазу.

Изменение фазового состава коррелирует со снижением ТКЛР образцов с  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Но, начиная с 60 цикла, проявляются деструктивные процессы в керамике: изменяется структура, фазовый состав и ухудшаются физико-технические свойства. Доля основных кристаллических фаз в этот период несколько уменьшается, вероятно, вследствие их растворения в стекловидной фазе, количество которой увеличивается при термоциклировании за счет длительности воздействия температуры.

Таким образом, установлено, что в течение 50—70 теплосмен степень закристаллизованности материала увеличивается, о чем свидетельствует некоторый рост дифракционных максимумов кристаллических фаз муллита и кордиерита для первой серии составов (рис. 3 а), а также муллита и тиалята для второй серии (рис. 3 б). Затем относительная интенсивность дифракционных максимумов основных кристаллических фаз изменяется незначительно. Изменения фазового состава приводит к адекватному колебанию показателей свойств опытных образцов (табл. 3).

Температура синтеза литийсодержащей керамики близка к температурным условиям испытания, поэтому в ней происходят самые ощутимые изменения фазового состава. Начиная с 10 циклов, относительное количество кристаллической фазы  $\beta$ -сподумена уменьшается, наиболее резко интенсивность дифракционных максимумов изменяется в интервале 20—40 циклов температурной обработки. Вероятно, часть  $\beta$ -сподумена переходит в аморфизированную стекловидную фазу.

Этот факт хорошо подтверждается изменением температурного коэффициента линейного расширения, показатели которого растут по мере термоциклирования, так как термическое расширение литийсодержащего стекла значительно выше, чем у его кристаллических соединений, что обусловлено высоким парциальным коэффициентом ТКЛР оксида лития. Высокотемпературная фаза магнезиальной шпинеле-

ли практически не претерпевает изменений. Возрастание относительного количества стекловидной фазы с высоким ТКЛР резко снижает термостойкость материала за счет увеличения термических напряжений и развития микротрещин, скорость распространения которых в стекле гораздо выше, чем в кристаллических образованиях. Поэтому такую керамику не рекомендуют использовать в течение длительного времени при температуре, близкой к температуре синтеза.

Этот вид керамики будет лучше воспринимать резкое термоциклирование, когда для протекания физико-химических и тем более химических процессов недостаточно времени и главную роль играют физические процессы, релаксация которых возможна благодаря низкому ТКЛР керамики.

Проведенное исследование позволило установить особенности поведения керамических материалов разного фазового состава при длительных переменных термических нагрузках. Характер термического воздействия на материал зависит от вида кристаллических фаз, их соотношения во взаимосвязи со стекловидными прослойками, а также от температуры синтеза керамики.

Разработанные керамические материалы муллито-тиалятового и муллито-кордиеритового фазового состава благодаря рациональному сочетанию кристаллических фаз и специфике структуры могут быть использованы в условиях длительного термоциклирования, поскольку процессы деструкции в них протекают медленно и поэтому длительно сохраняются высокие термомеханические характеристики. В литийсодержащей керамике степень закристаллизованности во время длительного воздействия переменной термической нагрузки уменьшается, что сопровождается увеличением количества менее прочной высокорасширяющейся стекловидной фазы. Это ограничивает возможность использования указанной керамики при данных условиях.

Таким образом, можно сделать вывод, что развитие процессов термического старения зависит от природы материала, его первоначальной микроструктуры и условий термического нагружения.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

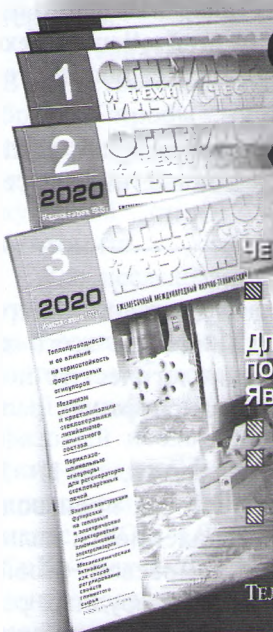
1. Андрианов Н.Т., Лукин Е.С. Термическое старение керамики. М.: Металлургия, 1979. 99 с.
2. Зобина А.Д., Семченко П.Д. Термостойкая, высокопрочная и жаростойкая керамика // Стекло и керамика. 1992. № 7. С. 14—15.
3. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
4. Дятлова Е.М. Особенности синтеза керамики с малыми ТКЛР / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Е.С. Какошко, В.М. Кононович // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 10—13.
5. Балкевич В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
6. Состав для изготовления кордиеритовой керамики / пат. 2036883 РФ, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/18. / В.Н. Анциферов, Г.Д. Марченко, С.Е. Порозова; Республ. инжен.-техн. центр порошковой металлургии — № 5029277/33; заявл. 25.02.92; опубл. 09.06.95 // Открытия. Изобрет. 1995. № 16. С. 132.
7. *Kyo-Tae Moon*. Preparation of porous cordierite with thermally stable pore structure / Moon Kyo-Tae, Kim Dong-Pyo // J. Sol-Gel Sci Technol. 2003. Vol. 26, № 1. P. 229—234.
8. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев [и др.] // Стекло и керамика. 2001. № 1. С. 23—25.
9. Дятлова Е.М. Интенсификация спекания муллито-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов / Е.М. Дятлова, Г.Я. Миненкова, Т.В. Колонтаева // Стекло и керамика. 2000. № 12. С. 21.
10. Салычиц О.И. Влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц, Е.М. Дятлова // Вести Нац. акад. Наук Беларуси Сер. Хим. Наук 2007. № 3. С. 104—107.
11. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев, Е.Г. Авакумов, О.Б. Винокурова, В.П. Салостий // Стекло и керамика. 2001. № 1. С. 23—25.

# ПОДПИСКА 2020

**Уважаемые читатели!**

**Открыта подписка на журнал**

**«ОГНЕУПОРЫ И ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА»**



Через отделения связи вы можете подписаться:

по объединенному каталогу «Почта России «Подписка-2020». Индекс журнала 70662.

Для Вашего удобства возможна подписка напрямую через редакцию.

**Явные преимущества:**

- Дешевле,
- Быстрее — адресная рассылка читателям в день выхода номера,
- Информативнее — обратная связь подписчиков с редакцией.

Тел./факс (499) 737-50-00

NEW! Открыта электронная подписка

**Заявку необходимо отправить по электронной почте.**

**В заявке просьба указать:**

1. Полное наименование предприятия (для юридических лиц).
2. Почтовый адрес и контактный телефон/факс.
3. Количество экземпляров.

E-mail: [mettex@rambler.ru](mailto:mettex@rambler.ru)

[www.refractory-journal.ru](http://www.refractory-journal.ru)