

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук Ю. Е. Мишневa, 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-

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 *, %			
№ ших- ты	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 корундохромоксидироконийсиликатных 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., Мишнёва 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.