

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева, канд. техн. наук К. И. Кущенко,
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния зернового состава шихты на свойства корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров

Введение

В верхнем строении стекловаренных печей и фидеров установок производства стекловолокна из бесцелочного алюмоборосиликатного стекла «Е» применяют корундооксидцирконийсиликатные огнеупоры, характеризующиеся высокими огнеупорностью и термостойкостью, а в участках, испытывающих интенсивное коррозионное воздействие компонентов шихты и стекломассы, — корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры с различным содержанием оксида хрома Cr_2O_3 , обладающие повышенной коррозионной стойкостью к расплаву стекла «Е». Зарубежные компании предлагают корундооксидцирконийсиликатные и корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры различного состава, изготавливаемые методами изостатического и полусухого прессования [1—6].

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработаны и изготавливаются высокоогнеупорные корундооксидцирконийсиликатные изделия марки КЦС и корундохромоксидцирконийсиликатные изделия марок КХЦС-30 и КХЦС-15 (с массовой долей $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 30\%$ и $\geq 15\%$ соответственно), используемые для футеровки верхнего строения установок производства стекловолокна из стекла «Е» [7—12]. При изготовлении этих изделий наполнителем является электроплавленный корунд с максимальным размером зерен 1,0 мм (фракций 1,0—0,5 мм и < 0,5 мм). Вместе с тем, в процессе подготовки наполнителя указанных фракций образуется избыточное количество фракции < 0,5 мм. Представляет интерес опробовать в составе шихт для изготовления корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных изделий применение электроплавленного корунда более крупной фракции 2,0—0,5 мм взамен фракции

1,0—0,5 мм с целью повышения эффективности его использования, а также определить оптимальное соотношение фракций 2,0—0,5 мм и < 0,5 мм в шихтах.

В качестве хромсодержащего компонента шихт для изготовления корундохромоксидцирконийсиликатных изделий марок КХЦС-30 и КХЦС-15 используют металлургический оксид хрома по ГОСТ 2912—79. Так как металлургический оксид хрома — дефицитный дорогостоящий материал, актуальным является проведение исследований по его замене более дешевыми и доступными аналогами, такими как пигментный оксид хрома либо шлам, образующийся при механической обработке высокоогнеупорных хромоксидных изделий, также применяющихся для футеровки стекловаренных печей производства стекловолокна из стекла «Е».

В настоящей статье изложены результаты исследований влияния зернового и вещественного состава шихты на кажущуюся плотность сырца и свойства обожженных образцов корундохромоксидцирконийсиликатных марки КЦС и корундохромоксидцирконийсиликатных марок КХЦС-30 и КХЦС-15 огнеупоров, изготавливаемых методом полусухого прессования.

Экспериментальная часть

При проведении исследований для изготовления образцов использовали следующие материалы: электроплавленный корунд фракций 2,0—0,5, 1,0—0,5 и < 0,5 мм, изготавливаемый АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», характеризующийся кажущейся плотностью 3,20—3,23 г/см³, водопоглощением 4,9—5,2 %, открытой пористостью 15,6—16,2 %; глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Ex34) фирмы «MAL Hungarion Aluminium Production and Trade Limited Company by Shares», Венгрия; цирконовый концентрат марки КЦП-63 производства ГП «Вольногорский горно-металлургический комбинат», Украина; оксид хрома металлургический марки ОХМ-1 и пигментный марки ОХП-1 производства АО «Актюбинский завод хромовых соединений», Казахстан; высушенный до влажности 1 % шлам, образующийся при механической обработке хромоксидных изделий, изготавливаемых АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» (далее шлам). В качестве пластифицирующей добавки использовали лигносульфонат технический.

Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1, а их фазовый состав по данным петрографического анализа —

в табл. 2. Как следует из табл. 1, 2, все исходные материалы характеризуются высоким содержанием основных компонентов и содержат незначительное количество примесей.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %									
	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	Δm _{прк.}
Электроплавленный корунд*	—**	—	—	0,08	99,60***	0,04	—	—	0,24	0,04
Глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Eх34)*	—	—	—	0,02	99,75***	0,01	—	0,01	0,19	0,02
Цирконовый концентрат марки КЦП-63	—	65,30	0,06	32,30	1,51	0,09	Нет	0,51	—	0,23
Оксид хрома марки ОХМ-1	98,70	—	—	—	—	—	—	—	—	0
Оксид хрома марки ОХП-1	99,00	—	—	—	—	—	—	—	—	0
Шлам	93,70	—	4,15	0,42	0,85	0,88	—	—	—	0

* Массовая доля оксидов определена с помощью спектрального анализа.

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

*** Массовую долю Al₂O₃ вычисляли как разность между 100 % и массовой долей остальных компонентов.

Таблица 2

Фазовый состав исходных материалов

Наименование материала	Фазовый состав, %
Электроплавленный корунд	α-Al ₂ O ₃ 93—95 %, щелочной β-глинозем ~ 5—7 %
Глинозем марки ALO-Eх34	α-Al ₂ O ₃ 97—98 %, щелочной β-глинозем ~ 2—3 %, гидратных и переходных форм глинозема нет
Цирконовый концентрат марки КЦП-63	ZrSiO ₄ ~ 98—99 %, дистен ~ 1—2 %
Оксид хрома марки ОХМ-1	Cr ₂ O ₃ , в незначительном количестве зерна рутила, хроматов кальция или титана
Оксид хрома марки ОХП-1	Cr ₂ O ₃ , в незначительном количестве хроматы кальция или титана, рутил, Cr ₃ O ₄
Шлам	Твердый раствор TiO ₂ в Cr ₂ O ₃ , единичные зерна оксидов хрома, хромитов, хроматов кальция или титана

Глинозем измельчали в вибромельнице до преобладающего размера частиц 4—8 мкм. Metallургический и пигментный оксид хрома, а также цирконовый концентрат использовали в товарном виде. Преобладающий размер частиц металлургического оксида хрома и шлама составлял 4—8 мкм, пигментного оксида хрома < 3 мкм, цирконового концентрата — 15—40 мкм.

Составы шихт для изготовления корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных образцов приведены в табл. 3. Влажность всех масс составляла 3,5 %.

Таблица 3

Составы шихт для изготовления корундооксидцирконийсиликатных образцов марки КЦС и корундохромоксидцирконийсиликатных образцов марок КХЦС-30 и КХЦС-15

№ шихты	Составы шихт*, %							
	Электроплавленный корунд фракции			Глинозем марки Salox M-S1 (ALO-Eх34)	Цирконовый концентрат марки КЦП-63	Оксид хрома марки		Шлам
	2,0—0,5 мм	1,0—0,5 мм	< 0,5 мм			ОХМ-1	ОХП-1	
1**	—	50	10	+	+	—	—	—
2	60	—	—					
3	50	—	10					
4	45	—	15					
5	40	—	20					
6**	—	50	10	+	+	20	10	—
7	60	—	—			20	10	—
8	50	—	10			20	10	—
9	45	—	15			20	10	—
10	40	—	20			30	—	—
11	40	—	20			20	10	—
12	40	—	20			10	20	—
13	40	—	20			—	30	—
14	40	—	20			—	—	30
15**	—	50	10			+	+	10
16	60	—	—	10	5			—
17	50	—	10	10	5			—
18	45	—	15	10	5			—
19	40	—	20	15	—			—
20	40	—	20	10	5			—
21	40	—	20	—	15			—
22	40	—	20	—	—			15

* Во всех шихтах было принято одинаковое количество цирконового концентрата. Оксид хрома как металлургический, так и пигментный, а также шлам от механической обработки хромоксидных изделий вводили в шихты 6—22 за счет соответствующего количества глинозема.

** Шихты 1, 6, 15 являются базовыми для образцов соответствующей марки (КЦС, КХЦС-30 или КХЦС-15).

Для проведения исследований изготавливали образцы размером $230 \times 114 \times 40$ мм. Обжиг высушенных образцов проводили в периодической камерной печи при температуре 1580°C с выдержкой 8 ч в окислительной (воздушной) атмосфере. Затем из обожженных образцов для проведения испытаний вырезали образцы необходимых размеров.

Водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность электроплавленого корунда и 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°C — вода, остаточные изменения размеров образцов при температуре 1650°C , выдержке 2 ч — по ГОСТ 5402.1—2000 (ИСО 2478-87).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния зернового состава шихты на свойства образцов корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров приведены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, введение в состав шихты корундооксидцирконийсиликатных огнеупоров электроплавленого корунда фракции 2,0—0,5 мм взамен фракции 1,0—0,5 мм приводит к некоторому снижению кажущейся плотности сырца, вероятно, вследствие снижения плотности укладки зерен. Образцы из шихты 2, в которой содержится 60 % электроплавленого корунда фракции 2,0—0,5 мм, характеризуются наиболее низкой кажущейся плотностью. Вместе с тем, в шихтах, содержащих фракцию 2,0—0,5 мм, при уменьшении ее количества в шихте за счет увеличения количества фракции $< 0,5$ мм наблюдается постепенное увеличение кажущейся плотности сырца, что связано с повышением плотности укладки зерен и, вследствие этого, улучшением прессуемости масс. Кажущуюся плотность сырца, приближающуюся к таковой для образцов из базовой шихты 1, содержащих в своем составе электроплавленый корунд с максимальным размером зерен 1,0 мм, имеют образцы, изготовленные из шихты 5, содержащие электроплавленый корунд с максимальным размером зерен 2,0 мм при соотношении фракций 2,0—0,5 мм и $< 0,5$ мм 40 : 20 %. После обжига кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии образцов, изготовленных из шихт, содержащих фракцию 2,0—0,5 мм, возрастают по мере увеличения содержания в их составе количества фракции

Таблица 4

Свойства сырца и обожженных при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч корундооксидцирконийсиликатных образцов марки КЦС и корундохромоксидцирконийсиликатных образцов марок КХЦС-30 и КХЦС-15, изготовленных из шихт с различным фракционным составом

№ шихты	Кажущаяся плотность высушенного сырца, г/см ³	Свойства обожженных образцов						
		Линейная усадка, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Термостойкость, 950 °С — вода, теплосмен		Остаточные изменения размеров при температуре 1650 °С, выдержке 2 ч, %
						1-я третья	разрушение	
Показатели свойств по ТУ У 23.2-00190503-427:2017 для огнеупоров марки КЦС								
	Не норм.	Не норм.	Не норм.	≤ 23	≥ 70	Не норм.	Не норм.	≤ -0,5
1	3,08	0,7	3,12	21,1	95	> 20	> 20	-0,1
2	3,04	0,3	3,06	22,2	65	> 20	> 20	-0,1
3	3,05	0,4	3,09	21,6	77	> 20	> 20	-0,1
4	3,06	0,6	3,10	21,4	82	> 20	> 20	-0,1
5	3,07	1,0	3,14	20,4	104	> 20	> 20	-0,1
Показатели свойств по ТУ У 23.2-00190503-427:2017 для огнеупоров марки КХЦС-30								
	Не норм.	Не норм.	Не норм.	≤ 24	≥ 70	Не норм.	Не норм.	≤ -0,5
6	3,30	0,7	3,33	22,0	95	2	4	0,0
7	3,20	0,3	3,21	24,0	73	2	4	0,0
8	3,22	0,4	3,23	23,7	82	3	5	0,0
9	3,25	0,6	3,27	22,9	88	3	5	0,0
10	3,29	0,7	3,32	22,1	101	3	4	0,0
11	3,27	0,7	3,31	22,2	99	3	5	0,0
12	3,21	0,8	3,24	24,0	78	3	6	0,0
13	3,18	0,9	3,21	24,3	67	4	6	-0,1
14	3,32	0,8	3,35	21,9	104	3	5	0,0
Показатели свойств по ТУ У 23.2-00190503-427:2017 для огнеупоров марки КХЦС-15								
	Не норм.	Не норм.	Не норм.	≤ 24	≥ 70	Не норм.	Не норм.	≤ -0,5
15	3,20	0,7	3,23	21,3	100	2	4	0,0
16	3,10	0,3	3,11	23,3	87	2	4	0,0
17	3,12	0,4	3,14	23,0	98	3	4	0,0
18	3,15	0,5	3,17	22,2	105	3	5	0,0
19	3,19	0,7	3,22	21,4	110	3	4	0,0
20	3,17	0,7	3,20	21,6	104	3	4	0,0
21	3,08	0,7	3,12	23,7	80	3	5	-0,1
22	3,22	0,8	3,25	21,3	115	2	4	0,0

$< 0,5$ мм и имеют наибольшие значения у образцов, изготовленных из шихты 5. Вследствие лучшего уплотнения при прессовании в этих образцах происходит также лучшее спекание, и они характеризуются большей линейной усадкой по сравнению с образцами, изготовленными из шихт 2—4, а также из шихты 1. Обожженные образцы, изготовленные из шихты 5, имеют близкие показатели свойств по сравнению с образцами, изготовленными из базовой шихты 1. Все образцы, содержащие в своем составе электроплавленный корунд фракции 2,0—0,5 мм, имеют высокую термостойкость и характеризуются незначительной дополнительной усадкой при нагреве ($-0,1\%$), как и образцы из базовой шихты 1.

Введение в состав шихт для изготовления корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров, содержащих 30 и 15 % Cr_2O_3 , электроплавленного корунда фракции 2,0—0,5 мм влияет на показатели свойств образцов так же, как и для корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров (см. табл. 4). Происходит снижение кажущейся плотности сырца, кажущейся плотности и предела прочности при сжатии обожженных образцов и увеличение их открытой пористости. Вместе с тем, в шихтах, содержащих фракцию 2,0—0,5 мм, при уменьшении ее количества в шихте за счет увеличения количества фракции $< 0,5$ мм наблюдается увеличение кажущейся плотности сырца. После обжига линейная усадка, кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии образцов, изготовленных из шихт, содержащих фракцию 2,0—0,5 мм, возрастают по мере увеличения содержания в их составе количества фракции $< 0,5$ мм. Наиболее высокие показатели свойств имеют образцы, содержащие в своем составе электроплавленный корунд фракций 2,0—0,5 мм и $< 0,5$ мм также в соотношении 40 : 20 %.

Из табл. 4 также следует, что увеличение количества добавки пигментного оксида хрома в составе шихт для изготовления корундохромоксидцирконийсиликатных образцов приводит к уменьшению их кажущейся плотности вследствие более низкой прессуемости высокодисперсного пигментного оксида хрома, обладающего низкой насыщенной плотностью, уменьшению предела прочности при сжатии, увеличению линейной усадки образцов, а также к увеличению их открытой пористости и, следовательно, к некоторому увеличению термостойкости. Образцы не претерпевают остаточных изменений размеров при температуре $1650^\circ C$, выдержке 2 ч за исключением образцов, в которых хромоксидная составляющая представлена пигментным

оксидом хрома. Оптимальное соотношение металлургического и пигментного оксида хрома в образцах, изготовленных из шихт с 30 % Cr_2O_3 , обеспечивающее достижение достаточной прессуемости и требуемых показателей свойств, составляет 2 : 1.

Образцы из шихт 14 и 22 марок КХЦС-30 и КХЦС-15, содержащие в своем составе шлам от механической обработки хромоксидных изделий, имеют более высокие показатели свойств, чем образцы, в состав которых входит товарный оксид хрома, поскольку шлам является обожженным плотным и в то же время тонкодисперсным активным к спеканию материалом.

Заключение

Проведены сопоставительные исследования влияния зернового состава шихт, содержащих электроплавленный корунд с максимальным размером зерен 2,0 мм и 1,0 мм (фракции 2,0—0,5 и менее 0,5 мм, а также 1,0—0,5 и менее 0,5 мм), на свойства корундооксидцирконийсиликатных марки КЦС и корундохромоксидцирконийсиликатных марок КХЦС-30 и КХЦС-15 огнеупоров. Установлено, что из шихт с максимальным размером зерен корунда 2,0 мм и содержанием в них корунда фракции менее 0,5 мм в количестве 20 % возможно получение указанных огнеупоров со свойствами, приближающимися по значениям к свойствам огнеупоров из шихт с максимальным размером зерен корунда 1,0 мм и содержанием корунда фракции менее 0,5 мм 10 %.

Показано, что для изготовления корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров из шихт оптимального зернового состава с максимальным размером зерен корунда 2,0 мм целесообразно использование металлургического и пигментного оксида хрома в соотношении 2 : 1 либо полная замена оксида хрома шламом, образующимся при механической обработке хромоксидных огнеупорных изделий.

Разработанные составы шихт позволяют повысить эффективность использования сырьевого материала — электроплавленного корунда при изготовлении корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров.

Доработана технология корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров.

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

Бібліографічний список

1. Каталог компанії «P-D refractories GMBH». URL: http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf (дата звернення: 22.10.2018).
2. Каталог компанії «GUANGZHOU LING NAN REFRACTORY COLTD». URL: <http://www.lnref.com/c483.html> (дата звернення: 22.10.2018).
3. Каталог компанії «Seint-Gobain SEFPRO». URL: <http://www.sefpro.com/products/sintered> (дата звернення: 22.10.2018).
4. Refractories for glass fiber furnace. Industrial catalogue of the company «ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd». Shandong, 2005. 16 p.
5. Каталог компанії «ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd». URL: http://en.zbgt.cn/products_detail/productId=103.html (дата звернення: 22.10.2018).
6. Красный Б. Л. Опыт разработки и применения керамических хромосодержащих огнеупоров. *Новые огнеупоры*. 2003. № 6. С. 3—5.
7. А. с. 660962 СССР, М. Кл.² C04 В 35/10. *Шихта для изготовления огнеупорного материала* / И. Г. Орлова, А. И. Гудилина (СССР); заявитель Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров. № а 2518838/29-33; заявл. 29.08.77; опубл. 05.05.79, Бюл. № 17.
8. Корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры с содержанием 30 % Cr₂O₃ для производства непрерывного волокна из расплавов стекол «Е», «С» и базальта / П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишнев, Н. Г. Привалова, Е. И. Синюкова. *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІвогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2008. № 108. С. 31—36.
9. Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров / В. В. Мартыненко и др. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2017. № 117. С. 24—32.
10. Пат. 88703 Україна, МПК C04 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 C04 В 35/12. *Шихта для виготовлення вогнетривів* / Примаченко В. В., Мартиненко В. В., Криворучко П. П., Мішньова Ю. Є., Синюкова Е. І., Кузьменко А. Н.; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». № а 201200024; заявл. 03.01.12; опубл. 12.05.14, Бюл. № 9.

References (transliterated):

1. Company catalog "P-D refractories GMBH". Available at: http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf (accessed 22.10.2018).
2. Company catalog "GUANGZHOU LING NAN REFRACTORY COLTD". Available at: <http://www.lnref.com/c483.html> (accessed 22.10.2018).
3. Company catalog "Seint-Gobain SEFPRO". Available at: <http://www.sefpro.com/products/sin> (accessed 22.10.2018).
4. Refractories for glass fiber furnace. Industrial catalogue of the company "ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd". Shandong, 2005. 16 p.

5. Company catalog "ZIBO GT Industrial ceramics Co, Ltd". Available at: http://en.zbgt.cn/products_detail/productId=103.html (accessed 22.10.2018).

6. 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).

7. Ukrainskiy nauchno-issledovatel'skiy institut ogneuporov [The Ukrainian research institute of refractories]. *Shikhta dlya izgotovleniya ogneupornogo materiala* [Batch for manufacturing of refractory material]. Inventors: Orlova I. G., Gudilina A. I. Appl: 1977-08-29, no. a 2518838/29-33; publ: 1979-05-05, Bull. no. 17. IPC C04 B 35/10. Certificate of authorship the USSR no. 660962. (in Russian).

8. Krivoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Privalova N. G., Sinyukova Ye. I. Korundokhromoksidtsirkoniysilikatnyye ogneupory s sodержaniyem 30 % Cr₂O₃ dlya proizvodstva nepreryvnogo volokna iz rasplavov stekol "E", "C" i bazal'ta [Alumina-chromia-zirconium silicate refractories with 30 % Cr₂O₃ for production of continuous fiber from "E", "C" glasses and basalt melts]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVognetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavela Publ., 2008, no. 108, pp. 31—36 (in Russian).

9. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Shulik I. G., Mishnyova Yu. Ye., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. A. Issledovaniye vliyaniya vida i kolichestva dobavki oksida khroma na svoystva korundokhromoksidtsirkoniysilikatnykh ogneuporov [Research of kind and quantity of chromic oxide addition influence on alumina-chromia-zirconium silicate refractories properties]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAVED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2017, no. 117, pp. 24—32. (in Russian).

10. VAT "UkrNDIV imeni A. S. Berezhnogo" [OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Shykhta dlya vyhotovlennyya vohnetruviv* [Batch for manufacturing of refractories]. Inventors: Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Girich N. A., Sinyukova O. I. Appl: 2008-01-03, no. a 200800149; publ: 2009-11-10, Bull. no. 21. IPC C04 B 35/10. Patent Ukraine no. 88703. (in Ukrainian).

11. PAT "UKRNDIV IMENI A. S. BEREZHNOGO" [PJSC "THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. *Shykhta dlya vyhotovlennyya vohnetruviv* [Batch for manufacturing of refractories]. Inventors: Prymachenko V. V., Martynenko V. V., Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Sinyukova O. I., Kuzmenko O. M. Appl: 2012-01-03, no. a 201200024; publ: 2014-05-12, Bull. no. 9. IPC C04 B 35/12. Patent Ukraine no. 105389. (in Ukrainian).

Рецензент канд. техн. наук Костырко И. Ю.