

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

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

Введение

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

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

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

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

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

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

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

Экспериментальная часть

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

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

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

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

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

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

Результаты измерений приведены в табл. 2.

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

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

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

Таблица 2

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

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

Таблица 3

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

Δ	D_2	d_2	d_3
0,35	0,44	0,37	0,45

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

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

бивной массы на основе диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO на фосфатной связке, после термообработки в интервале температур 800—2200 °С. Химический состав стеклофазы и нерастворимого остатка были определены с использованием известных стандартных методов химического анализа: содержание P₂O₅ — по ГОСТ 13997.12—84; ZrO₂ — по ГОСТ 13997.4—84; CaO — по ГОСТ 13997.8—84; MgO — по ГОСТ 13997.9—84.

Результаты и их обсуждение

Количество и химический состав стеклофазы и нерастворимого остатка в образцах из набивной массы после их термообработки приведены в табл. 4. Для наглядности количество стеклофазы в образцах и содержание в стеклофазе основных компонентов (P₂O₅, ZrO₂, CaO и MgO) приведены еще и на рис. 1.

Таблица 4

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

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

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

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

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

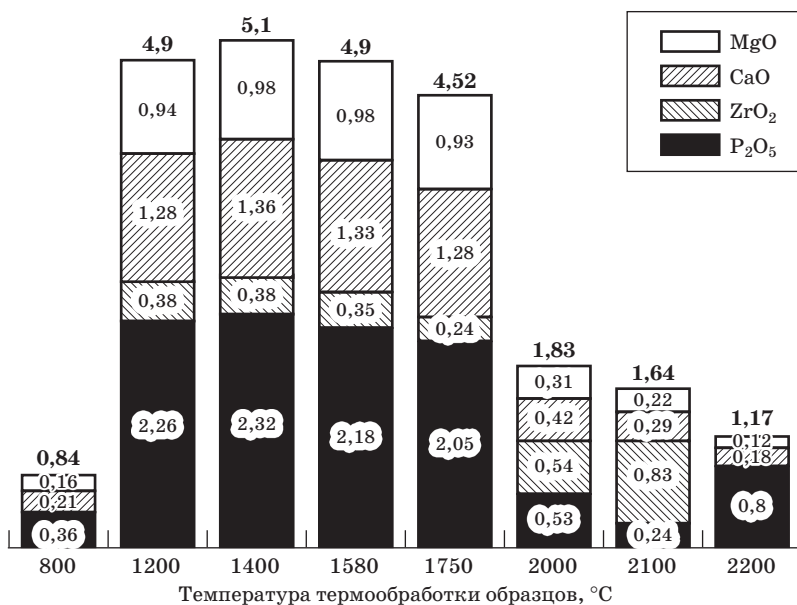


Рис. 1. Изменение количества и химического состава стеклофазы в зависимости от температуры термообработки образцов: цифры вверху столбиков — количество стеклофазы; цифры на столбиках — содержание основных компонентов в стеклофазе относительно всей пробы

по разработанной методике, практически полностью совпадает с суммой массовых долей содержащихся в ней основных компонентов (P₂O₅, ZrO₂, CaO и MgO), определенных с помощью соответствующих стандартных методов химического анализа. Это косвенно подтверждает высокую точность определения массовой доли стеклофазы по разработанной методике.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4 и на рис. 1, в образцах после термообработки в интервале температур 1200—1750 °C содержится максимальное количество стеклофазы (4,52—5,10 %). Это свидетельствует о том, что при температуре ~ 1200 °C образуется расплав, количество и состав которого практически не изменяется вплоть до температуры 1750 °C включительно. Основные компоненты, составляющие расплав в интервале температур 1200—1750 °C, это P₂O₅, CaO и MgO, в то время как содержание в нем ZrO₂ значительно меньше. Как было установлено ранее, в диапазоне температур 1200—1400 °C происходит значительная дестабилизация кубической фазы диоксида циркония [11], т. е. распад твердого раствора. Вследствие

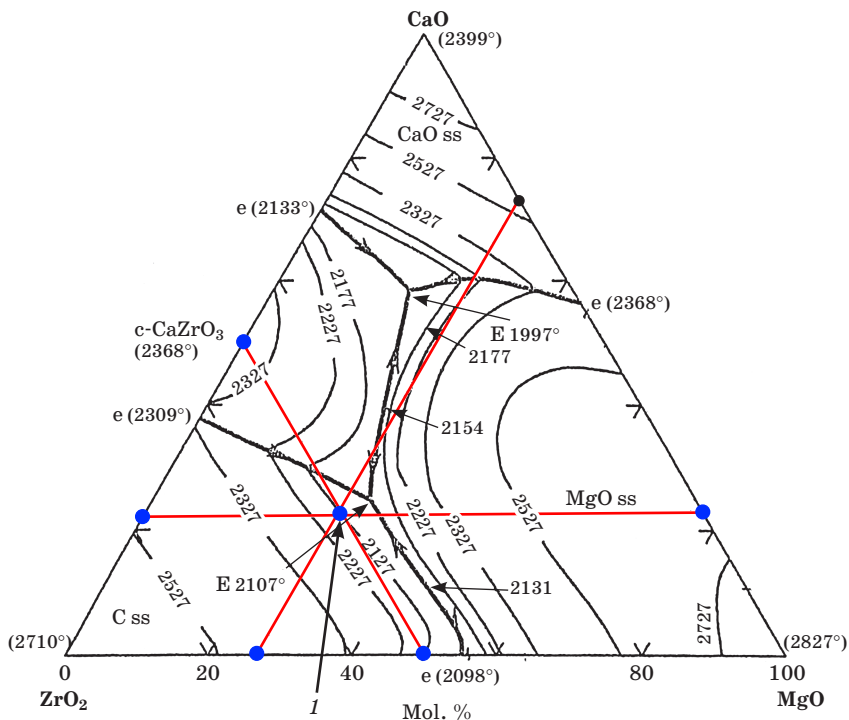


Рис. 2. Диаграмма плавления трехкомпонентной системы ZrO_2 — CaO — MgO :
 I — координата, соответствующая составу 23 мол. % CaO , 27 мол. % MgO ,
 50 мол. % ZrO_2

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

Библиографический список

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

References (transliterated)

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

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

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

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

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

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

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

8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Karjakina E. L., Varganov V. V. Issledovaniye sostava i struktury plavlenogo dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo CaO ili MgO, a takzhe kombinirovannoy 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”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 3—15 (in Russian).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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