

## Wpływ wybranych dodatków organicznych na własności magnezjowo-chromitowych materiałów ogniotrwałych

### Effect of selected organic additives on the properties of magnesia-chromite refractories

Józef Wojsa, Wiesław Zelik\*, Sebastian Sado, Robert Świerszcz

Zakłady Magnezytowe „ROPCZYCE” S.A. Research and Development Centre

\*Corresponding author: W. Zelik, e-mail: [Wieslaw.Zelik@ropczyce.com.pl](mailto:Wieslaw.Zelik@ropczyce.com.pl)

#### Streszczenie

Podjęto próbę dostosowania rodzaju dodatków organicznych do składników masy na wyroby magnezjowo-chromitowe. Posłużono się w tym celu sformułowaną przez Sandersona koncepcją elektroujemności oraz elektroujemności molowej. Wybrano cztery dodatki organiczne, a ich wpływ na właściwości tworzywa zbadano wykonując całkowite doświadczenie czynnikowe  $2^4$ . Podstawowe właściwości tworzywa przedstawiono w formie siedmiu funkcji odpowiedzi, z których sześć opisano równaniami zweryfikowanymi statystycznie. Dokonano wyboru najkorzystniejszych wariantów na podstawie sześciu kryteriów charakteryzujących tworzywa. Wprowadzenie do masy dodatków organicznych jako środków poślizgowych, spowodowało poprawę praktycznie wszystkich właściwości materiałów magnezjowo-chromitowych po wypaleniu. Wykazano celowość stosowania kompozycji dodatków.

**Słowa kluczowe:** dodatki poślizgowe, materiały ogniotrwałe, doświadczenie czynnikowe, elektroujemność molowa

#### Summary

An attempt was made to adjust the kind of organic additives to the components of the mass for the magnesia-chromite products. This was done using Sanderson's concept of electronegativity and molar electronegativity. Four organic additives were selected and their influence on the properties of the refractories was studied by performing a total factorial experiment  $2^4$ . The basic properties of the refractories are presented in the form of seven response functions, six of which are described by statistically verified equations. The most favourable options were selected on the basis of six criteria that characterise the materials. The introduction of organic additives as slip agents into the mass, resulted in an improvement in practically all properties of the magnesia-chromite materials after firing. The purposefulness of the additive composition was demonstrated.

**Keywords:** slip additives, refractory materials, factorial experiment, molar electronegativity

## 1. Wprowadzenie

Stosowanie związków organicznych w szeroko pojętym przemyśle mineralnym, ma miejsce od kilkadziesiąt lat. Spoiwa w ceramice, środki poślizgowe w ceramice i w metalurgii proszkowej, domieszki ułatwiające mielenie w przemyśle cementowym czy odczynniki flotacyjne w procesach wzbogacania rud metali, to najbardziej znane zakreśy ich stosowania.

W ceramice ogniotrwałej dotychczas dodatki jako środki poślizgowe nie znalazły szerokiego i trwałego zastosowania, a w praktyce ich wybór dokonywał się najczęściej metodą prób i błędów.

## 1. Introduction

The use of organic compounds in the wider mineral industry has been a trend for several decades. Binders in ceramics, slip agents in ceramics, powder metallurgy, grinding activators in the cement industry, or flotation reagents in metal ore refinement processes are the best-known areas of application.

In refractory ceramics, additives as slip agents have not been widely and sustainably used so far, and in practice their selection has been mostly made by trial and error.

In the presented work the attempts were made to adapt the type of additive to the specific of the ceramic material. Sanderson's molar

W prezentowanej pracy podjęto próbę dostosowania rodzaju dodatku do specyfiki materiału ceramicznego. Jako wspólne kryterium umożliwiające uzyskanie pewnej oceny chemicznej, zarówno związków występujących w surowcach ceramicznych, jak i ciekłych na ogół dodatkach organicznych, wybrano elektroujemność molową Sandersona. Według klasycznej definicji Paulinga elektroujemność to siła przyciągania elektronu przez atom, tworzący wiązanie chemiczne (1). Istnieje wiele skali elektroujemności, z których najbardziej znana jest skala Paulinga, jednak Sanderson wprowadził pojęcie elektroujemności molowej, co umożliwia liczbową ocenę związków wieloatomowych, np. spineli lub ich roztworów stałych. Autorzy w niniejszej pracy nie podejmują zagadnień teorii wiązania chemicznego w ujęciu elektroujemności Sandersona, jednak nie można nie zauważyć, że w żadnym z pięciu liczących się akademickich podręczników chemii nieorganicznej lub fizycznej, nie znaleziono informacji o metodzie obliczania lub skali elektroujemności Sandersona.

Pierwsza wersja skali elektroujemności według Sandersona została opracowana na początku lat 50-tych ubiegłego wieku. W ostatecznej, jak dotąd, wersji opublikowanej w 1988 roku (2,3) autor przedstawił zweryfikowane dane oraz wartości elektroujemności, również dla różnych wartościowości wybranych kationów. Koncepcja wyrównywania elektroujemności w obrębie cząsteczki związku chemicznego, stała się podstawą sformułowania kategorii „elektroujemności molowej” obliczanej jako średnia geometryczna elektroujemności atomów tworzących cząsteczkę, bez ograniczania liczby atomów.

Elektroujemność molową  $[S_m]$  związku o sumarycznym wzorze  $A_aB_bC_cD_d$ , w których duże litery oznaczają pierwiastki tworzące związek chemiczny, a małe litery są współczynnikami stechiometrycznymi, oblicza się następująco:

$$S_m = \left( S_A^a \cdot S_B^b \cdot S_C^c \cdot S_D^d \right)^{\frac{1}{a+b+c+d}} \quad [1]$$

gdzie:

$S_A, S_B, S_C, S_D$  to elektroujemności atomów A, B, C, D w skali Sandersona.

Według danych cytowanych przez Appena (4) elektroujemność molowa jest pewną miarą kwasowości związków chemicznych, a zmniejszeniu stosunku O/Si w krzemianach towarzyszy wzrost wartości  $S_m$ .

Autorzy niniejszej pracy posłużyli się skalą Sandersona z uwagą na możliwość metodycznie jednolitych właściwości związków chemicznych występujących w surowcach ceramicznych i dodatków organicznych oraz sprawdzenia występowania związku między właściwościami chemicznymi surowców i dodatków. Drugim celem jest wyjaśnienie możliwości stosowania kompozycji dodatków, w celu poprawy własności tworzyw, bowiem jak dotąd próby prowadzono na ogół z pojedynczymi substancjami. Z tego względu posłużono się metodą planowania doświadczeń ekstremalnych, opisaną w publikacji Nalimov i Czernowej (5).

electronegativity was chosen as a common criterion to obtain the certain chemical rating of both the compounds presented in the ceramic raw materials and the generally liquid organic additives. According to the classical Pauling definition, electronegativity is the force of attraction of the electron by an atom that forms a chemical bond (1). There are a number of electronegativity scales, of which the Pauling scale is the best known, but Sanderson introduced the concept of molar electronegativity, which allows the numerical rating of multiatomic compounds, such as spinels or their solid solutions. The authors in the present paper do not address the issues of chemical bond theory in terms of Sanderson's electronegativity, yet it cannot be overlooked that in none of the five major academic textbooks on inorganic or physical chemistry can the informations be found about the calculation method or scale, of the Sanderson's electronegativity.

The first version of the electronegativity scale according to Sanderson was developed in the early 1950s. In the final version published so far in 1988 (2,3), the author presented the verified data and electronegativity values, also for the different valency of the selected cations. The concept of averaging the electronegativity within the molecule of a chemical compound, formed the basis for the articulation of the category of "molar electronegativity" calculated as the geometric mean of the electronegativity of the atoms making up the molecule, without limiting the number of atoms.

The molar electronegativity  $[S_m]$  of a compound with the summary pattern  $A_aB_bC_cD_d$ , where the capital letters denote the elements forming the chemical compound and the small letters are the stoichiometric coefficients, is calculated as follows:

$$S_m = \left( S_A^a \cdot S_B^b \cdot S_C^c \cdot S_D^d \right)^{\frac{1}{a+b+c+d}} \quad [1]$$

where:

$S_A, S_B, S_C, S_D$  are the electronegativities of atoms A, B, C, D on the scale of Sanderson.

According to the data cited by Appen (4), the molar electronegativity is a certain measure of the acidity of compounds, and the decrease in the O/Si ratio in silicates, is accompanied by an increase of  $S_m$ .

The authors of this present work used the Sanderson's scale of R.T. Sanderson due to the possibility of methodically uniform properties of the chemical compounds present in ceramic raw materials and organic additives and to verify the existence of a relationship between the chemical properties of raw materials and additives. The second objective is to clarify the possibility of using the composition of additives, to improve the properties of refractories, as up to now trials have generally been conducted with single substances. For this reason, the method for extreme experiments design described in publication of Nalimov and Czernova (5), was used.

## 2. Opis doświadczeń

### 2.1. Materiały

W oparciu o dane zamieszczone w publikacji Sandersona (2) obliczono elektroujemności molowe Sm, związków wchodzących w skład materiałów magnezowo-chromitowych [tablica 1]. W obliczeniach pominięto występowanie serii roztworów stałych, jako odrębnych faz. Wykonano identyczne obliczenia dla grupy 10 związków organicznych i wody, z których do badań wytypowano cztery, o dość zróżnicowanych wartościach Sm. Różnice jednej, czy dwu dziesiątych należy uznać za ważną, bowiem nowa skala elektroujemności wg Sandersona (2, 3), obejmuje zakres czterech wartości. Stosowano dodatki o czystości technicznej.

Koncepcja badań polegała na programowaniu zawartości dodatków organicznych, wprowadzanych do spoiwa. Materiał podstawowy składał się z klinkierów magnezjowych, koklinkierów magnezjowo-spinelowych oraz rud chromowych. Uziarnienie masy podstawowej - mniejszej od 5 mm, skład chemiczny tworzywa po wypaleniu był następujący: MgO - 58.3% mas., CA - 22.0% mas., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6.5% mas., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10.6% mas., CaO - 1.0% mas., SiO<sub>2</sub> - 1.1% mas.

Masa podstawowa zawierała ok. 45 części masowych surowców chromonośnych, ok. 55 części masowych klinkierów magnezjowych, 2.5 części masowych ługu jako spoiwa oraz dodatki organiczne, w ilości wynikającej z zamieszczonej części macierzy eksperymentu [tablica 2]. Dodatki organiczne wstępnie mieszano z ługiem. W sumie przygotowano 16 mas, z każdej pod ciśnieniem 120 MPa zaformowano po pięć walców o średnicy i wysokości równej 50 mm oraz trzy prostopadłościaki o takich samych wymiarach. Po wysuszeniu w temperaturze 130°C w ciągu 4h, kształtki wypalono w piecu tunelowym, w temperaturze maksymalnej 1580°C.

Tablica 1 / Table 1

WARTOŚCI ELEKTROUJEMNOŚCI MOLOWEJ ZWIĄZKÓW WYSTĘPUJĄCYCH W MATERIAŁACH MAGNEZJOWO-CHROMITOWYCH I DODATKACH

MOLAR ELECTRONEGATIVITY VALUES OF COMPOUNDS FOUND IN MAGNESIA-CHROMITE MATERIALS AND ADDITIVES

Związek chemiczny / Chemical compound	Elektroujemność molowa S <sub>m</sub> Molar electronegativity S <sub>m</sub>	Rodzaj składnika Kind of component
MgO	2.194	Składnik mineralny Mineral component
CaMgSiO <sub>4</sub>	2.411	
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2.528	
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.543	
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.520	
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.730	
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.818	
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.624	
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.600	
Glikol propylenowy / Propylene glycol	2.765	Dodatek organiczny Organic additive
Trójetanolamina [T] / Triethanolamine [T]	2.760	
Oleinian potasu / Potassium oleate	2.588	
Dodecylobenzenosulfonian sodowy [DBS] / Sodium dodecylbenzenesulfonate [DBS]	2.642	

## 2. Experiments

### 2.1. Materials

Based on the data in the Sanderson's paper (2), the Sm molar electronegativities of the compounds comprising the magnesia-chromite materials were calculated [Table 1]. The series of solid solutions are existing as the separate phases, was ignored in the calculations. Identical calculations were made for the group of 10 organic compounds and water, from which four with quite different Sm values, were selected for testing. Differences of one or the two tenths must be considered significant, because the new Sanderson scale of electronegativity, covers the range of the fourth values. Their additives of the technical purity were used.

The research concept consisted in the programming the content of organic additives, introduced into the binder. The basic material consisted of the magnesia clinkers, magnesium-spinel co-clinkers and chrome ores. The grain size of the base mass - less than 5 mm, the chemical composition after burn out, was as follows: MgO - 58.3% by mass, CA - 22.0% by mass, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6.5% by mass, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10.6% by mass, CaO - 1.0% by mass, SiO<sub>2</sub> - 1.1% by mass.

The base mix contained about 45 parts by mass of chromium-bearing raw materials, about 55 parts by mass of the magnesia clinkers, 2.5 parts by mass of lye as a binder and organic additives, in the amount shown in the design matrix section [Table 2]. The organic additives were premixed with the lye. A total of 16 mixes were prepared, from each at 120 MPa five cylinders with a diameter and height of 50 mm and three rectangular prisms, were formed. After drying at 130°C for 4h, the prism were burned in a tunnel kiln, at a maximum temperature of 1580°C.

### 2.2. Methods

The cylinders were used to determine the compressive strength immediately after moulding – up to 90 sec after removing the sample

## 2.2. Metody

Walce posłużyły do oznaczenia wytrzymałości na ściskanie tuż po formowaniu – w czasie do 90 sek. po zdjęciu próbki z prasy. Walce wycięte z wypalonych prostopadłościanów zostały użyte do oznaczenia pozostałych własności. Oznaczono wytrzymałość na ściskanie wg PN-ISO-10059-1, gęstość pozorną i porowatość otwartą wg PN-EN-993-1:1998P, przepuszczalność gazów wg PN-EN-993-4:1999P i odporność na wstrząsy cieplne [OWT] wg PN-EN-993-11:2010P. Wytrzymałość na ściskanie po formowaniu była średnią z pięciu oznaczeń, w pozostałych przypadkach - z trzech. W dalszej części pracy badane właściwości oznaczono w następujący sposób: Y1 - wytrzymałość na ściskanie po zaformowaniu [CCSpf], Y2 - wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu [CCS], Y3 - gęstość pozorną po wypaleniu [BD], Y4 - porowatość otwarta po wypaleniu [AP], Y6 - przepuszczalność gazów [GZP], Y7 - odporność na wstrząsy termiczne [OWT].

Do badań wytypowano cztery dodatki organiczne. Dla określenia wpływu wszystkich możliwych współdziałań na własności tworzyw, zdecydowano się wykonać całkowite doświadczenie czynnikowe typu 2<sup>4</sup>- stąd szesnaście mas.

Przyjęto następujące założenia – zmienne niezależne, udziały w częściach masowych: x1- glikol propylenowy, x2 - trietanolamina [T], x3 - oleinian potasu, x4 - dodecylobenzenosulfonian sodowy [DBS]. Zakresy zawartości dodatków organicznych przedstawiono w tablicy 2.

Wybrano siedem funkcji odpowiedzi: y1 - wytrzymałość na ściskanie bezpośrednio po formowaniu, y2 - wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu, y3 - gęstość pozorną po wypaleniu, y4 - porowatość otwarta po wypaleniu, y5 - funkcję opartą o obliczenia bezwymiarowego, syntetycznego miernika Y5, o następującym wzorze:

$$Y5 = 25 \cdot \frac{Y1(i)}{Y1min} \cdot \frac{Y2(i)}{Y2min} \cdot \frac{(Y3(i) - 3,16)}{d} \quad [2]$$

gdzie:

i - numer kolejnej mieszanki,

Y1(i) - średnia wytrzymałość na ściskanie, bezpośrednio po formowaniu, MPa,

Y1min - wartość najmniejsza w zbiorze Y1, MPa

Y2(i) - średnia wytrzymałość na ściskanie, po wypaleniu, MPa,

Y2min - wartość najmniejsza w zbiorze Y2, MPa

Y3(i) - gęstość pozorną tworzywa, po wypaleniu, g/cm<sup>3</sup>,

d - wartość sprowadzająca wyrażenie Y5 do postaci bezwymiarowej, równa 1 g/cm<sup>3</sup>,

wartość 25 - współczynnik skalujący,

3,16 - poziom odniesienia dla gęstości pozornej, po wypaleniu, g/cm<sup>3</sup>.

Dalsze funkcje odpowiedzi: y6 - przepuszczalność gazów, y7 - odporność na wstrząsy cieplne [OWT].

from the press]. The cylinders cut from the burned rectangular prism were used for examination the remaining properties. Compressive strength was determined according to PN-ISO-10059-1, apparent density and open porosity according to PN-EN-993-1:1998P, gas permeability according to PN-EN-993-4:1999P and resistance to thermal shocks [OWT] according to PN-EN-993-11:2010P. The post-moulding compressive strength was the average of five determinations, otherwise three. The properties studied are marked as follows: Y1 - post-moulding compression strength [CCSpf], Y2 - post-burning compression strength [CCS], Y3 - post-burning apparent density [BD], Y4 - post-burning open porosity [AP], Y6 - gas permeability [GZP], Y7 - resistance to thermal shock [OWT].

Four organic additives were selected for testing. In order to determine the effect of all possible interactions on the properties of the refractory, it was decided to carry out a full factorial experiment of type 2<sup>4</sup> - hence sixteen mixes.

The following assumptions were made – independent variables, shares in the mass parts: x1- propylene glycol, x2 - triethanolamine [T], x3 - potassium oleate, x4 - sodium dodecylbenzenesulfonate [DBS]. Organic additives content ranges are presented in Table 2.

Seven answer functions were selected: y1 - post-moulding immediate compressive strength, y2 - post-burning compressive strength, y3 - post-firing apparent density, y4 - post-burning open porosity, y5 - a function based on the calculation of the dimensionless synthetic indicator Y5, with the following formula:

$$Y5 = 25 \cdot \frac{Y1(i)}{Y1min} \cdot \frac{Y2(i)}{Y2min} \cdot \frac{(Y3(i) - 3.16)}{d} \quad [2]$$

where:

i - the number of the consecutive mixture,

Y1(i) - post-moulding immediate compressive strength, MPa,

Y1min - the smallest value in the Y1 set, MPa

Y2(i) - post-burning average compressive strength, MPa,

Y2min - the smallest value in the Y2 set, MPa

Y3(i) - plastic post-burning apparent density, g/cm<sup>3</sup>,

d - value to reduce the Y5 expression to dimensionless form equal to 1 g/cm<sup>3</sup>,

value of 25 - scaling factor,

3,16 - reference level for the post-burning apparent density, g/cm<sup>3</sup>.

Tablica. 2 / Table 2

ZAKRESY ZAWARTOŚCI DODATKÓW ORGANICZNYCH, CZĘŚCI MASOWE

ORGANIC ADDITIVE CONTENT RANGES, PARTS BY MASS

	Poziom niższy / Lower level	Poziom wyższy / Higher level
x <sub>1</sub>	0	0.4
x <sub>2</sub>	0	0.3
x <sub>3</sub>	0	0.3
x <sub>4</sub>	0	0.3

Syntetyczny miernik Y5 ma znaczenie technologiczne. Ujmuje badane wielkości w formułę wskaźnikową, zawierającą właściwości mechaniczne i miarę zagęszczenia tworzywa.

W przypadku całkowitego doświadczenia czynnikowego typu 2<sup>4</sup> każde z przyjętych funkcji y<sub>i</sub> można przedstawić w formie wielomianu, w następującej postaci:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + \dots + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{124}x_1x_2x_4 + \dots + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad [3]$$

Wyrazy pojedyncze – x<sub>1</sub>x<sub>4</sub>, odnoszą się do wymienionych wyżej zmiennych niezależnych, tj. zawartości zastosowanych dodatków organicznych, a wyrazy iloczynowe obrazują tzw. współdziałania, to znaczy wpływ dwu, trzech lub czterech dodatków, wprowadzanych razem. W tabelicy 3 przedstawiono zawartości masowe dodatków, w każdej z 16 mieszanin.

W równaniu (3) o sile oddziaływania danego składnika lub mieszaniny, decyduje znak i wartość bezwzględna współczynnika „b”, a ostateczna postać równania wynika ze statystycznej oceny ważności współczynników.

Do obliczeń wartości oraz badania ważności współczynników „b” w równaniu [3], zastosowano oprogramowanie Maple w wersji 2022, wraz z funkcją Fit, pochodzącą z pakietu Statistics (6). Szczegółowe wyniki oceny współczynników zaprezentowane zo-

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ DODATKÓW ORGANICZNYCH W POSZCZEGÓLNYCH MASACH [CZĘŚCI MASOWE]. OZNACZENIA x<sub>1</sub> – GLIKOL PROPYLENOWY; x<sub>2</sub> – TRÓJETANOLOAMINA [T]; x<sub>3</sub> – OLEINIAN POTASU; x<sub>4</sub> – DODECYLOBENZOSULFONIAN SODOWY [DBS].

CONTENT OF ORGANIC ADDITIVES IN INDIVIDUAL MASSES [PARTS BY MASS]. DETERMINATIONS: x<sub>1</sub> – PROPYLENE GLYCOL; x<sub>2</sub> – TRIETHANOLAMINE [T]; x<sub>3</sub> – POTASSIUM OLEATE; x<sub>4</sub> – SODIUM DODECYLBENZENESULFONATE [DBS].

Nr masy / Mix. No.	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>
1	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.3
3	0.0	0.0	0.3	0.0
4	0.0	0.0	0.3	0.3
5	0.0	0.3	0.0	0.0
6	0.0	0.3	0.0	0.3
7	0.0	0.3	0.3	0.0
8	0.0	0.3	0.3	0.3
9	0.4	0.0	0.0	0.0
10	0.4	0.0	0.0	0.3
11	0.4	0.0	0.3	0.0
12	0.4	0.0	0.3	0.3
13	0.4	0.3	0.0	0.0
14	0.4	0.3	0.0	0.3
15	0.4	0.3	0.3	0.0
16	0.4	0.3	0.3	0.3

Further response functions: y<sub>6</sub> - gas permeability, y<sub>7</sub> - resistance to thermal shocks [OWT].

The Y5 synthetic indicator is technologically significant. It encapsulates the quantities tested into an indicator formula, including mechanical properties and a measure of refractory compaction.

For a full factorial experiment of the type 2<sup>4</sup>, each of the assumed functions y<sub>i</sub> can be represented as a polynomial in the following form:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + \dots + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{124}x_1x_2x_4 + \dots + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad [3]$$

The singular expressions – x<sub>1</sub>x<sub>4</sub>, refer to the above-mentioned independent variables, i.e. the content of the organic additives used, and the product expressions illustrate the so-called interaction, i.e. the effect of two, three or four additives, introduced together. Table 3 shows the additive contents, of each of the 16 mixes.

In the equation (3), the sign and absolute value of the coefficient “b” in a given component or mixture, determines the impact strength of the component or mixture, and the final form of the equation results from a statistical assessment of the validity of the coefficients.

Maple software version 2022 was used to calculate the values and test the significance of the “b” coefficients in equation (3), together with the Fit function, from the Statistics package (6). The detailed results of the evaluation of the coefficients, will be presented using the example of the post-moulding immediate compressive strength, i.e. y<sub>1</sub>=f[x<sub>1</sub>,x<sub>2</sub>,x<sub>3</sub>,x<sub>4</sub>] in the next section of the publication.

### 3. Results

The average results of the measurements together with the synthetic indicator [Y1Y7] for each of the sixteen mixtures, are shown in Table 4.

The regression equations, which are the response function y<sub>i</sub>=f[x<sub>1</sub>,x<sub>2</sub>,x<sub>3</sub>,x<sub>4</sub>] and are presented in the form, resulting from the statistical evaluation of the b<sub>ijkl</sub> coefficients. Whereby the regression equation was determined based on the standardised values, resulting from the adopted factorial experiment plan. Table 4 shows the results of the statistical analysis of the regression equation coefficients of equation (3), for the post-moulding compressive strength (Y1). The b<sub>ijkl</sub> coefficients with p-values lower than the assumed significance level α < 0.05, are considered statistically significant.

The corrected expression which is the response function y<sub>1</sub>, is given in equation [4]:

$$y_1 = 3.74 - 0.14 \cdot x_1 + 0.5 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.11 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.14 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.11 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0.15 \cdot x_2 + 0.19 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0.17 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.42 \cdot x_3 - 0.69 \cdot x_4 \quad [4]$$

staną na przykładzie wytrzymałości na ściskanie, bezpośrednio po formowaniu, czyli  $y_1=f[x_1,x_2,x_3,x_4]$  w następnym części publikacji.

### 3. Wyniki

Średnie wyniki pomiarów razem z miernikiem syntetycznym [Y1Y7] dla każdej z szesnastu mieszanek przedstawiono w tablicy 4.

Równania regresji, będące funkcją odpowiedzi  $y_i=f[x_1,x_2,x_3,x_4]$ , przedstawiono w formie wynikającej ze statystycznej oceny współczynników bijkl. Przy czym równanie regresji wyznaczono w oparciu o wartości normowe wynikające z przyjętego planu doświadczenia czynnikowego. W tablicy 5 przedstawiono wyniki analizy statystycznej współczynników równania regresji [3], dla wytrzymałości na ściskanie po formowaniu [Y1]. Współczynniki bijkl z wartościami p-value mniejszymi od założonego poziomu istotności  $\alpha < 0.05$ , uznaje się za statystycznie istotne.

Skorygowane wyrażenie będące funkcją odpowiedzi  $y_1$ , podano w równaniu [4]:

$$y_1 = 3.74 - 0.14 \cdot x_1 + 0.5 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.11 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.14 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.11 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0.15 \cdot x_2 + 0.19 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0.17 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.42 \cdot x_3 - 0.69 \cdot x_4 \quad [4]$$

Funkcja odpowiedzi dla wytrzymałości na ściskanie po wypaleniu:

$$y_2 = 61.65 + 8.60 \cdot x_1 - 3.22 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1.95 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2.21 \cdot x_1 \cdot x_3 + 3.01 \cdot x_2 - 4.28 \cdot x_2 \cdot x_3 + 3.94 \cdot x_3 + 3.58 \cdot x_4 \quad [5]$$

Response function for post-burning compressive strength:

$$y_2 = 61.65 + 8.60 \cdot x_1 - 3.22 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1.95 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2.21 \cdot x_1 \cdot x_3 + 3.01 \cdot x_2 - 4.28 \cdot x_2 \cdot x_3 + 3.94 \cdot x_3 + 3.58 \cdot x_4 \quad [5]$$

Response function for apparent density:

$$y_3 = 3.21 + 0.02 \cdot x_1 + 0.01 \cdot x_4 \quad [6]$$

Response function for open porosity:

$$y_4 = 15.04 - 0.66 \cdot x_1 - 0.268 \cdot x_3 \quad [7]$$

The regression equation  $y_5$ , including only statistically significant bijkl coefficients for the synthetic indicator Y5, is given in equation (8):

$$y_5 = 4.77 + 2.50 \cdot x_1 \quad [8]$$

The response function for gas permeability is shown in equation [9]:

$$y_6 = 5.52 - 1.00 \cdot x_1 - 0.51 \cdot x_2 + 0.36 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.37 \cdot x_3 - 0.28 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0.54 \cdot x_4 \quad [9]$$

The bijkl coefficients in the response function equation [thermal shocks resistance]  $y_7$  did not prove to be statistically significant, probably due to the substantial statistical dispersion, in relation to the sample size.

The  $R^2$  determination coefficients for the response functions  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6$ , were respectively: 0.90, 0.83, 0.57, 0.55, 0.59, 0.77.

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI POMIARÓW WRAZ Z WARTOŚCIAMI MIERNIKA SYNTETYCZNEGO Y5

MEASUREMENT RESULTS WITH THE Y5 SYNTHETIC INDICATOR VALUES

Nr masy Mix. No.	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength		Gęstość pozorna po wypaleniu Post-baking apparent density	Porowatość otwarta po wypaleniu Post-baking open porosity	Miernik syntetyczny Synthetic indicator	Przepuszczalność gazowa Gas permeability	OWT
	Po formowaniu Post-moulding	Po wypaleniu Post-baking					
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
	MPa	MPa	g/cm <sup>3</sup>	%		nPm	cykle
1	5.10	38.20	3.17	16.50	0.48	7.90	9
2	4.50	38.50	3.20	16.00	3.11	7.50	10
3	5.00	52.50	3.18	16.10	2.03	7.40	7
4	3.50	58.10	3.21	15.50	3.32	5.90	9
5	4.90	46.90	3.18	15.87	1.95	6.00	9
6	2.10	64.00	3.20	15.50	2.18	5.30	9
7	3.70	53.50	3.19	15.40	1.96	7.20	8
8	2.20	72.80	3.21	14.80	3.22	5,00	10
9	4.30	59.00	3.23	14.90	6.61	6.20	11
10	3.60	65.90	3.23	14.60	6.34	5.40	9
11	3.29	78.27	3.23	14.20	7.08	4.40	7
12	1.87	78.57	3.24	14.10	4.94	3.50	8
13	5.06	67.87	3.21	14.80	7.73	4.50	7
14	3.74	81.20	3.26	14.30	10.82	4.30	9
15	4.15	68.30	3.24	13.80	9.21	4.90	7
16	2.88	62.73	3.24	14.30	5.46	3,00	9

Tablica 5. / Table 5.

WARTOŚCI OBLICZONYCH STATYSTYK

VALUES OF CALCULATED STATISTICS

Współczynnik / Coefficient	Wartość / Estimate	Błąd standardowy / Standard Error	Wartość t / t-value	p-value(> t )
b0	3.74	0.05	76.9	0.000
b1	-0.14	0.05	-2.8	0.006
b12	0.50	0.05	10.3	0.000
b123	-0.00	0.05	-0.2	0.839
b1234	-0.09	0.05	-1.9	0.059
b124	0.11	0.05	2.3	0.025
b13	-0.14	0.05	-2.9	0.005
b14	0.11	0.05	2.2	0.033
b2	-0.15	0.05	-3.0	0.004
b23	0.07	0.05	1.4	0.183
b234	0.19	0.05	4.0	0.000
b24	-0.17	0.05	-3.6	0.001
b3	-0.42	0.05	-8.6	0.000
b34	-0.23	0.05	-0.5	0.639
b4	-0.69	0.05	-14.2	0.00

Funkcja odpowiedzi dla gęstości pozornej:

$$y_3 = 3.21 + 0.02 \cdot x_1 + 0.01 \cdot x_4 \quad [6]$$

Funkcja odpowiedzi dla porowatości otwartej:

$$y_4 = 15.04 - 0.66 \cdot x_1 - 0.268 \cdot x_3 \quad [7]$$

Równanie regresji  $y_5$ , uwzględniające tylko statystycznie ważne współczynniki  $b_{ijkl}$  dla miernika syntetycznego  $Y_5$  podano we wzorze [8]:

$$y_5 = 4.77 + 2.50 \cdot x_1 \quad [8]$$

Funkcję odpowiedzi dla przepuszczalności gazów pokazano w równaniu [9]:

$$y_6 = 5.52 - 1.00 \cdot x_1 - 0.51 \cdot x_2 + 0.36 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.37 \cdot x_3 - 0.28 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0.54 \cdot x_4 \quad [9]$$

Współczynniki  $b_{ijkl}$  w równaniu funkcji odpowiedzi wpływu na odporność na wstrząs cieplny  $y_7$ , nie okazały się statystycznie istotne, prawdopodobnie z uwagi na znaczny rozrzut, w stosunku do liczebności próbek.

Współczynniki determinacji  $R^2$  dla funkcji odpowiedzi  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6$ , wyniosły odpowiednio: 0.90, 0.83, 0.57, 0.55, 0.59, 0.77.

#### 4. Dyskusja

W jednej z przytoczonych publikacji Sandersona (3) znajduje się stwierdzenie, że koncepcja wyrównywania elektroujemności w obrębie cząsteczki związku chemicznego, budzi duże zainteresowanie badaczy zajmujących się teorią wiązań chemicznych. Jednak nie znajduje to odbicia w treści podręczników akademickich. To prawda, jednak metoda obliczania elektroujemności molowej została wykorzystana w niniejszym artykule, z dwóch powodów:

#### 4. Discussion

In one of the cited publications of Sanderson (3), it is stated that the concept of equilibrating the electronegativity within the molecule of the chemical compound, is of great interest to the researchers engaged in chemical bond theory, but this is not reflected in the content of academic textbooks. It is true, but the method of calculating molar electronegativity has been used in this paper for two reasons: the lack of restrictions of the number of atoms in the molecule and the possibility of assessment the inorganic compounds contained in ceramic raw materials and organic additives, using the same method. The variation in molar electronegativity of inorganic compounds found in magnesia-chromite materials is quite significant: from 2.194 for MgO to 2.818 for the  $FeFe_2O_4$  – spinel.

Among the selected organic additives, the differences are much smaller: the highest values are 2.765 for glycol and 2.760 for triethanolamine, for the other two additives Sm is 2.588 and 2.642. If one accepts the concept of the chemical affinity of compounds differing in electronegativity, then glycol and triethanolamine should be effective additives for MgO and accompanying silicates, and for spinels mainly oleate and DBS. The ceramic base material contains approximately 55 % by mass of the magnesia component. The volume ratios determine the realistic contact conditions of the mass components. The mass thus consists of approximately 60% by volume of the magnesia component and approximately 40% by volume of the spinel, or spinel-forming components. Thus, it seems expedient to introduce combinations of additives that differ significantly in Sm values. Hence the concept of choosing the research programme as full type  $2^4$ , planning.

The post-moulding compressive strength [Y1] is a very important property, that determines whether a moulded part can be removed from the press without damage. The results above 3.5 MPa should

braku ograniczeń co do liczebności atomów w cząsteczce oraz możliwości oceny tą samą metodą związków nieorganicznych, zawartych w surowcach ceramicznych oraz dodatków organicznych. Różnicowanie elektryczności molowej związków nieorganicznych występujących w materiałach magnezowo-chromitowych, jest dość znaczne: od 2.194 dla MgO do 2.818 dla spinelu  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

Wśród wybranych dodatków organicznych, różnice są znacznie mniejsze: najwyższe wartości to 2.765 dla glikolu i 2.760 dla trójetanoloaminy, dla pozostałych dwóch dodatków Sm wynosi 2.588 i 2.642. Jeżeli przyjąć koncepcję o powinowactwie chemicznym związków różniących się elektrycznością, to skutecznym dodatkiem do MgO i towarzyszącym krzemianów, powinny być glikol i trójetanoloamina, a dla spineli głównie oleinian i DBS. Masa ceramiczna stanowiąca materiał podstawowy, zawiera ok. 55% składnika magnezowego. O realnych warunkach kontaktu składników masy, decydują stosunki objętościowe. Masa składa się więc z ok. 60% obj. składnika magnezowego i ok. 40% obj. składników spinelowych lub spinelotwórczych. Tak więc wydaje się celowe wprowadzenie kombinacji dodatków różniących się znacznie wartościami Sm. Stąd koncepcja wyboru programu badań, jako całkowitego planowania typu 2<sup>4</sup>.

Wytrzymałość na ściskanie po rozformowaniu [Y1] to bardzo ważna wartość, warunkująca możliwość zdjęcia kształtki z prasy, bez uszkodzeń. Za bardzo korzystne należy uznać wyniki większe od 3,5 MPa. Po wypaleniu wszystkie tworzywa zawierające dodatki wykazywały większą średnią wytrzymałość na ściskanie (Y2), w porównaniu z układem odniesienia – masa nr 1. Największe średnie wyniki uzyskano dla mas 11, 12 i 14, zawierających: glikol i oleinian potasu, glikol, oleinian potasu oraz DBS, glikol + trójetanoloaminę + DBS.

Porowatość otwartą po wypaleniu [Y4] zmniejszono średnio o około 2.6%, dla masy 14. Dziewięć z szesnastu [56%] mieszanek posiadało porowatość otwartą mniejszą od 15 %; były to mieszanki od 8 do 16. Miernik Y5 jest miernikiem sztucznym, więc wystarczy odnotować, że najwyższe wartości osiąga dla mas nr 13, 14 i 15. W każdej z wymienionych mas jest glikol propylenowy oraz oleinian potasu. Największą średnią odpornością na wstrząsy cieplne [11 cykli] wyróżnia się tworzywo nr 9 – masa zawierała glikol propylenowy. Zbyt duży rozrzut wyników w stosunku do liczebności partii, uniemożliwił wyznaczenie funkcji odpowiedzi y7, w formie równania regresji.

Najmniejszą średnią wartość przepuszczalności gazów [Y6] uzyskano dla mas nr 16 i 12 [odpowiednio 2,96 i 3,46 nPm], dominują wyniki z przedziału 2,4-6, lepsze niż dla masy wzorcowej.

Odpowiedź na pytanie o związek pomiędzy właściwościami chemicznymi dodatków i surowców ceramicznych, wynika z analizy zweryfikowanych równań funkcji odpowiedzi. W dobrze zaprojektowanym doświadczeniu w równaniu funkcji  $y_i$  największe są wartości bezwzględne współczynników  $b_i$ , poprzedzające zmienne  $x_i$ . Natomiast współczynniki  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$  i  $b_{ijkl}$  towarzyszące współdziałaniom są znacznie mniejsze. W otrzymanych równaniach [4]-[9] zmienne  $x_1$  i  $x_2$  występują w sumie 22 razy, a  $x_3$  i  $x_4$  - 19

być considered very advantageous. After burning, all additive-containing refractories showed the higher average compressive strength [Y2], compared to the reference system [mix 1]. The highest average results were obtained for masses 11, 12 and 14 containing: glycol and potassium oleate, glycol, potassium oleate and DBS, glycol + triethanolamine + DBS.

The post-burning open porosity [Y4] was reduced by an average of approximately 2.6% for mass 14. Nine of the 16 [56%] mixtures showed an open porosity of less than 15%, these mixes ranged from 8 to 16. The Y5 indicator is an artificial indicator, so it is sufficient to note that the highest values are achieved for masses 13, 14 and 15. There are propylene glycol and potassium oleate in each of the mentioned masses. The highest average resistance to the thermal shock [11 cycles] was found in material 9 – the mass contained propylene glycol. The excessive statistical dispersion of the results in relation to the size of the batch, made it impossible to determine the response function  $y_7$  in the form of a regression equation.

The lowest average gas permeability value [Y6] was obtained for the masses 16 and 12 [2.96 and 3.46 nPm, respectively], with results in the range 2.4-6, prevailing, which is better than for the reference mass.

The answer to the question of the relationship between the chemical properties of additives and the ceramic raw materials, results from the analysis of the revised response of the function equations. In the well-designed experiment, the absolute values of the  $b_i$  coefficients preceding the  $x_i$  variables are the highest in the equation of the function  $y_i$ , while the  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$  and  $b_{ijkl}$  coefficients accompanying the interactions are much lower. In the obtained equations [4]-[9], the variables  $x_1$  and  $x_2$  occur summary of 22 times, and  $x_3$  and  $x_4$  occur 19 times. This is not a clear advantage, but additives with higher Sm values, i.e. glycol [ $x_1$ ] and triethanolamine [ $x_2$ ], occur more frequently, perhaps because that the base mass contains more of the components with the lower molar electronegativity, i.e. MgO. The concept of the research, the results of which are presented, was driven by utilitarian reasons. Cognitive research would be designed differently. With great caution, it can be concluded that a relationship between the chemical properties of the additives and raw materials most likely exists, and that molar electronegativity values according to Sanderson (2, 3) can be, if not the only one, one of the important criteria for the selection of additives for ceramic masses, in addition to other properties such as dipole moment, viscosity, boiling point or solubility.

The second objective of the study was to test the effectiveness of the additives composition. An attempt was made to evaluate the sixteen mixes from the point of view of the six criteria used together – Y1-Y7 results, without Y5, and the response function  $y_i$ . This is the typical approach for refractory ceramics, which in practice is assessed, by considering several criteria.

The following method was used: the obtained average values of Y1, Y2, Y3, and Y7 were arranged from the highest to the lowest results [on average], and for Y4 [open porosity] and Y6 [gas



razy. Nie jest to wyraźna przewaga, jednak dodatki o większych wartościach Sm, tj. glikol [x1] i trójetanoloamina [x2], występują częściej. Być może dlatego, że masa podstawowa zawiera więcej składnika o mniejszej elektryczności molowej, tzn MgO. Koncepcja badań, których wyniki są przedstawione, wynikała z powodów użytkowych. Badania poznawcze byłyby zaprojektowane inaczej. Z dużą dozą ostrożności można stwierdzić, że związek pomiędzy właściwościami chemicznymi dodatków i surowców najprawdopodobniej istnieje, a wartości elektryczności molowej wg Sandersona (2, 3) mogą być, jeżeli nie jedynym to jednym z ważnych kryteriów doboru dodatków do mas ceramicznych, oprócz innych własności, jak moment dipolowy, lepkość, temperatura wrzenia, czy rozpuszczalność.

Drugim celem pracy było sprawdzenie skuteczności działania kompozycji dodatków. Podjęto próbę oceny szesnastu tworzyw z punktu widzenia sześciu kryteriów, stosowanych łącznie – wyniki Y1Y7, bez Y5, oraz funkcji odpowiedzi yi. Jest to podejście typowe dla ceramiki ogniotrwałej, którą w praktyce ocenia się, uwzględniając kilka kryteriów.

Zastosowano następującą metodę: uzyskane średnie wartości Y1, Y2, Y3, i Y7 ułożono w kolejności od wyników największych do najmniejszych [średnio], a dla Y4 [porowatość otwarta] i Y6 – przepuszczalność gazów – od wyników najmniejszych do największych. Pozycjom przypisano wynikające z kolejności liczby od 1 do 16. Dla każdej masy zsumowano numery pozycji zajmowanej we wszystkich sześciu kolumnach. Wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Im mniejsza suma pozycji – łączna ocena, tym lepsza jakość tworzywa, z punktu widzenia sześciu zastosowanych kryteriów.

Najlepsze okazały się masy nr 14, 12, 16, 15. Kolejny krok analizy to sprawdzenie, czy w podanej ocenie nie ma co najmniej jednej cechy eliminującej, z uwagi na nieakceptowalną wartość. Przyjęty sposób oceny zakłada równość wszystkich sześciu kryteriów, jednak metoda umożliwi również ich zróżnicowanie.

Warto pamiętać, że szczegółowe wnioski, dotyczące liczby dodatków i ich zawartości, są poprawne dla tworzywa magnezowo-chromitowego, o składzie zbliżonym do masy podstawowej, w tym również zawartości spoiwa. Pamiętać należy również o technicznym zabezpieczeniu produkcji i kosztach. Wprowadzenie większej liczby dodatków powoduje zwiększenie czasu realizacji serii produkcyjnych oraz komplikuje przygotowanie mieszanek, co w konsekwencji prowadzić może do wzrostu kosztów produkcji. Z tego punktu widzenia korzystnie wyglądają mieszanki 10 i 11.

## 5. Wnioski

- Ze zbadanych szesnastu mas, różniących się zawartością dodatków organicznych, w przypadku sześciu kryteriów – na siedem stosowanych, uzyskano wyniki lepsze niż dla masy wzorcowej.
- Masa na tworzywo magnezowo-chromitowe jest układem skomplikowanym pod względem chemicznym i fazowym. Nie-

permeability] from the lowest to the highest results. Items were assigned the resulting numbers from 1 to 16, in order. For each mix, the numbers of the position occupied in all six columns were added up. The results are shown in Table 6.

The lower the sum of the items – total score, the better the quality of the plastic, from the point of view the six criteria used.

The best were the masses 14, 12, 16, 15. The next step of the analysis is the verification whether there is at least one eliminating feature in the aforementioned evaluation, due to an unacceptable value. The evaluation method adopted assumes that all six criteria are equal, but the method also allows their differentiation.

It is good to remember that the detailed conclusions regarding the number of additives and their content are correct for a magnesia-chromite plastic, with the composition close to the base mass, including the binder content. Technical production security and costs, should also be kept in mind. The introduction of the higher additives increases the lead time of production runs and complicates the preparation of mixtures, which can consequently lead to higher production costs. From this point of view, mixtures 10 and 11 look favourable.

## 5. Conclusions

- Of the sixteen masses tested that differed in organic additive content, six criteria – out of seven used, showed better results than the reference weight.
- The mass for the magnesia-chromite refractory is a system that is complex chemically and as phase assemblage. Regardless of the utilitarian properties of the research performed, it seems very likely that molar electro-negativity according to Sanderson

Tablica 6 / Table 6

ŁĄCZNA OCENA TWORZYW [NUMERY MAS JAK W TABLICACH 3 I 4]  
FINAL SCORE OF REFRACTORIES [NUMBERS AS IN TABLES 3 AND 4]

Numer masy / Mix No.	Ocena / Evaluation
1	71
2	63
3	74
4	57
5	64
6	62
7	68
8	45
9	45
10	47
11	40
12	36
13	42
14	27
15	38
16	37

zależnie od użyteczności wykonanych badań wydaje się bardzo prawdopodobne, że elektryczność molowa wg Sandersona (2, 3), może być jednym z użytecznych kryteriów doboru dodatków organicznych, jako substancji poślizgowych.

- Zastosowanie metody planowania doświadczenia jako całkowitego doświadczenia czynnikowego typu 2, umożliwiło ścisłą ocenę wpływu każdego ze składników organicznych na każdą z pięciu wybranych własności, zgodnie z rygorami statystyki.
- Łączna, sześciokryterialna ocena wyników, wykazała wyższość kompozycji w porównaniu ze stosowaniem pojedynczych dodatków.
- Bardziej ściśle określenie roli elektryczności molowej, w doborze dodatków wymaga kontynuacji badań z użyciem materiałów mniej zróżnicowanych chemicznie i fazowo, niż tworzywo magnezowo-chromitowe.

(2, 3) could be one of the useful criterion for the selection of organic additives, as the slip agents.

- The use of the method of planning the experiment as the total experience of the type 2 experiment, enabled the rigorous assessment of the effect of each organic component on each of the five selected properties, according to the rigours of statistics.
- A combined hexacriteria performance evaluation, showed the superiority of compositions, compared to the use of single additives.
- A more rigorous determination of the role of molar electronegativity, in the selection of additives requires continued research with the materials that are less chemically and phase-differentiated, than the magnesia-chromite refractory.

## Literatura / References

1. M. Handke „Krystalochemia krzemianów”, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo- Dydaktyczne AGH, Kraków 2005 .
2. R.T. Sanderson, , Principles of Electronegativity, Part I. J. Chem. Edu. **65**(2) 112-118 (1988).
3. R.T. Sanderson, Principles of Electronegativity, Part II. J. Chem. Edu. **65**(3) 227-231 (1988).
4. A.A. Appen „Żaroodporne Powłoki Nieorganiczne”, WNT, Warszawa, 1970.
5. W.W. Nalimow, A.A. Czernowa, „Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych” WNT, Warszawa 1967.
6. <https://wwwmaplesoft.com/support/help/Maple/view.aspx?pafrStatistics/fit>, accessed 2022-07-10.