

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо. Е. Мо. У, Н. А. Попова,
Й. А. Мин, В. А. Каримова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

УДК 666.3/.7:539.2/.6

УПРОЧНЯЮЩИЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ С ЗАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

Изучена прочная пористая проницаемая керамика, полученная подбором зерновых составов с заполнителем из электроплавленного корунда марок F600 (100–120 мкм); F360 (40–60 мкм) и F120 (10–20 мкм). В качестве упрочняющих связующих использовали высокодисперсные порошки корунда (~2 мкм), легированного 0,25 мас. % MgO; смесь порошков SiC (размер частиц 3–4 мкм) и MgO (размер частиц 1–2 мкм) в соотношении 2:1. Образцы в виде балочек размерами 60×15×5,5 мм получали одноосным полусухим прессованием под давлением 50 МПа (для монофракционных составов) и 25 МПа (для трехфракционных составов). Обжиг образцов проводили на воздухе при температурах от 1350 до 1550 °С. Открытая пористость образцов изменялась от 28 до 43 %, предел прочности при изгибе — от 1 до 36 МПа. Наиболее высокая прочность была получена при использовании связующего в системе SiC – MgO (5 мас. % связующего сверх 100 % заполнителя, $\sigma_{изг}$ 36 МПа, открытая пористость 30 %).

Ключевые слова: прочная пористая проницаемая керамика, электроплавленный корунд, открытая пористость, добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Пористая проницаемая керамика в основном применяется в качестве элементов керамических мембран, носителей катализаторов, диафрагм и др. [1–6]. К важнейшим задачам при производстве керамики такого назначения относится формирование структуры материала, соответствующей проводимому процессу. При изготовлении керамических фильтров и подложек мембран широко используют пористую проницаемую керамику на основе электроплавленного корунда (ЭПК), получаемую подбором зерновых составов. ЭПК обеспечивает керамике высокую прочность и химическую стойкость, но для ее спекания требуются высокие температуры обжига. Для снижения температуры обжига керамики и регулирования ее структуры обычно применяют добавки.

Несмотря на перечисленные преимущества, керамические материалы обладают рядом существенных недостатков. Соединения, лежащие в их основе, обладают высокой прочностью химической связи, что обуславливает необходимость высокотемпературного обжига при производстве. Хрупкий характер разрушения при достижении критических напряжений сдерживает применение керамических материалов. Поэтому для надежной и долговременной работы при ис-

пользовании высоких механических нагрузок, материал должен обладать достаточно высокой прочностью. Прочность пористой керамики, полученной варьированием зернового состава, определяется прежде всего прочностью связки и ее контактов с зернами заполнителя. При этом количество связки должно быть минимальным, чтобы высокая пористость сохранилась. Поры являются концентраторами напряжений и снижают прочность материала. Для получения керамики с заданной структурой и свойствами необходимо вводить добавки, которые регулируют структуру и понижают температуру обжига [7, 8]. Для упрочнения керамики, состоящей из зернистого заполнителя и высокодисперсной связки, успешно применяют упрочняющие связующие, образующие при обжиге жидкую фазу и частично или полностью кристаллизующиеся из расплава. Эффективность использования подобных добавок для упрочнения пористой керамики с заполнителем из глинозема марки ГК со средним размером сферолитов 70–120 мкм со связкой из смеси карбида кремния с активатором показана в работе [9]. В статье не приведен состав активатора, но указано, что по границам кристаллов из α -Al₂O₃ располагался клиноэнстатит. Для его получения необходимо присутствие оксида магния, который, видимо, входил в состав активатора.

Цель данной работы — выбор состава и количества связующего для получения пористой и достаточно прочной керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) при температурах



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

обжига от 1350 до 1550 °С. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые материалы с узким распределением пор по размерам и средним размером пор 4–6 мкм [10].

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве заполнителя использовали порошки электрокорунда с различными средними размерами зерен: F600 (100–120 мкм), F360 (40–60 мкм), F120 (10–20 мкм). В качестве упрочняющих добавок использовали связующие из порошка дисперсного оксида алюминия (размер зерен ~2 мкм), легированного MgO (0,25 мас.* %), а также добавку в системе SiC–MgO. Для ее получения смешивали порошки дисперсного SiC с размером зерен 3–4 мкм и MgO с размером зерен 1–2 мкм. Соотношение SiC и MgO по массе составляло 2 : 1. Связующие вводили сверх 100 % по отношению к заполнителю. Для монофракционных составов ЭПК (100–120; 40–60; 10–20 мкм) смешивание со связующим из дисперсного оксида алюминия, легированного MgO, проводили сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч (соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1). Связующее системы SiC – MgO смешивали с ЭПК таким же способом. Содержание обоих видов связующего в смесях с ЭПК составляло 1, 3 и 5 %. Для композиционных составов был выбран ЭПК трех фракций: крупной, средней и мелкой. Содержание обоих видов связующего в смесях с трехфракционными составами ЭПК составляло 3 и 5 %. В табл. 1 приведены составы исследованных образцов.

Для приготовления формовочной массы в качестве временного технологического связующего использовали водный раствор поливинилового спирта (5 %). Временное технологическое связующее вводили в количестве 7 % от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито № 3. Из полученной формовочной массы ме-

тодом одноосного полусухого прессования изготавливали образцы-балочки размерами 60×15×6,5 мм. Для монофракционных составов давление прессования составляло 50 МПа, для трехфракционных составов 25 МПа. Образцы сушили при 80 °С в течение 24 ч, затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до 700 °С со скоростью 2 °С/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин. Далее образцы нагревали до максимальной температуры обжига с различными скоростями: до 1350 °С со скоростью 140 °С/мин, до 1450 °С — 160 °С/мин, до 1500 °С — 180 °С/мин, до 1550 °С — 200 °С/мин. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч. Охлаждение образцов проводили вместе с печью.

Максимальные температуры обжига образцов исследованных составов (см. табл. 1), спрессованных под давлением 25 МПа, приведены ниже:

Состав.....	1	2	3	4	5	6	7	8
Максимальная температура обжига.....	1450	1450	1450	1450	1500	1500	1500	1500
	1500	1500	1500	1500	1550	1550	1550	1550

Открытую пористость, плотность и предел прочности при 3-точечном изгибе спеченных образцов определяли по методикам, описанным в работе [11].

Результаты определения пористости, средней плотности изделий и предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ спеченных образцов приведены в табл. 2. Для монофракционных составов со связующим Al_2O_3 (MgO), представленных в табл. 2, самый высокий предел прочности при изгибе (6 МПа) был получен на образцах из ЭПК F120 (10–20 мкм) с содержанием связующего 5 % при давлении прессования 50 МПа и температуре обжига 1350 °С. Самый высокий предел прочности при изгибе (7 МПа) при открытой пористости 42 % был получен на образцах монофракционных составов со связующим из системы SiC–MgO (SiC : MgO = 2 : 1) 3 %, полученных из ЭПК F120 (10–20 мкм) при давлении прессования 50 МПа и температуре обжига 1350 °С. Самая высокая открытая пористость (46 %) для образцов с $\sigma_{изг}$ 5,5 МПа была получена при следующих параметрах: заполнитель F360 (40–60 мкм) с 5 % связующего

* Далее вместо мас. % пишется %.

Таблица 1. Составы исследованных образцов, состоящие из смеси трех фракций заполнителя из электроплавленого корунда и связующих из высокодисперсного Al_2O_3 (MgO) и системы SiC–MgO

Состав	Содержание заполнителя ЭПК, %, фракции, мкм			Упрочняющее связующее	Содержание упрочняющего связующего, %, сверх 100 % заполнителя
	10–20	40–60	100–120		
1	40	10	50	Al_2O_3 (MgO)	5
2	40	10	50	Al_2O_3 (MgO)	3
3	80	15	5	Al_2O_3 (MgO)	5
4	80	15	5	Al_2O_3 (MgO)	3
5	40	10	50	SiC–MgO	5
6	40	10	50	SiC–MgO	3
7	80	15	5	SiC–MgO	5
8	80	15	5	SiC–MgO	3

Al_2O_3 (MgO), давление прессования 50 МПа, максимальная температура обжига 1350 °С. Увеличение содержания связующего от 1 до 5 % приводило к повышению прочности. Следует отметить, что при уменьшении размера частиц ЭПК от 100–120 до 10–20 мкм механическая прочность образцов всех составов увеличивалась.

Влияние состава спекающей добавки на свойства пористой керамики изучали на образцах из электрокорунда F600, F360 и F120. В табл. 2 приведены свойства пористой керамики в зависимости от состава и количества упрочняющей добавки. С уменьшением размера частиц заполнителя возрастает количество межчастичных контактов. Прочность керамики можно повысить за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемого связующего.

Введение в состав керамических материалов связующего из оксида алюминия, легированного оксидом магния, позволяет получить достаточно прочную корундовую керамику, состоящую из зерен заполнителя ЭПК с размером фракции 10–20 мкм, при пониженных для таких материалов температурах обжига за счет высокой дисперсности упрочняющего корундового связующего. Мелкие частицы корунда припекаются к поверхности зерен заполнителя и образуют между ними перемычки, упрочняя межчастичные контакты. В зависимости от дисперсности заполнителя после обжига при 1350 °С предел прочности при изгибе такой керамики составлял от 0,4 до 6,0 МПа.

Механизм упрочнения керамики, содержащей в качестве добавки $SiC-MgO$, состоял в следующем. По результатам оптической микроскопии в материалах, содержащих 5 % добавки, при 950–1100 °С происходило окисление дисперсного карбида кремния с образованием активного SiO_2 . При дальнейшем повышении температуры образовавшийся SiO_2 начинал растворять присутствующий в составе добавки MgO с образованием жидкой фазы клиноэнстатитового состава. При 1350 °С жидкая фаза смачивала поверхность зерен заполнителя. При охлаждении материала происходила кристаллизация клиноэнстатита в виде сетчатой волокнистой структуры. Толщина перемычек между зернами заполните-

Таблица 2. Керамические свойства монофракционных образцов, спрессованных под давлением 50 МПа и обожженных при 1350 °С

Заполнитель	Размер частиц заполнителя, мкм	Содержание связующего, %, сверх 100 % заполнителя	Открытая пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа
Упрочняющее связующее $Al_2O_3(MgO)$				
F600	100–120	1	45,6	–
		3	46,0	1,0
		5	45,4	5,5
F360	40–60	1	45,6	0,5
		3	46,4	1,1
		5	46,0	5,5
F120	10–20	1	39,8	0,5
		3	39,3	1,0
		5	42,0	6,0
Упрочняющее связующее $SiC-MgO$ (2 : 1)				
F600	100–120	1	47,3	1,1
		3	45,0	0,8
		5	44,5	1,8
F360	40–60	1	43,0	2,0
		3	45,0	1,9
		5	44,0	4,5
F120	10–20	1	43,0	5,5
		3	42,0	7,0
		5	42,0	5,5

ля составляла 3–5 мкм, размер кристаллов клиноэнстатита достигал 1,5 мкм.

Результаты определения пористости, средней плотности изделий и предела прочности при изгибе спеченных образцов трехфракционного состава с упрочняющим связующим системы $SiC-MgO$ представлены в табл. 3. Самым высоким пределом прочности при изгибе (31,5 МПа) характеризовались образцы, отпрессованные под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % с 5 % связующего системы $SiC-MgO$, после обжига при 1450 °С. Достаточно высокий предел прочности при изгибе (22,7 МПа) имели образцы, отпрессованные под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 % с 5 % связующего системы $SiC-MgO$, после обжига при 1450 °С. При снижении содержания добавки от 5 до 3 % прочность образцов всех составов значительно уменьшилась. Обжиг образцов из этих масс при более низкой температуре (1350 °С) привел к резкому уменьшению $\sigma_{изг}$.

Результаты определения пористости, средней плотности изделий и предела прочности

Таблица 3. Керамические свойства образцов трехфракционного состава со связующим $SiC-MgO (2:1)$, отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при 1450 °С

Состав (см. табл. 1)	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
5	32,5	2,5	22,7
6	33,4	2,4	18,3
7	37	2,3	31,5
8	40	2,2	17,6

при изгибе спеченных образцов трехфракционного состава с упрочняющей добавкой Al_2O_3 (MgO) приведены в табл. 4. Самый высокий предел прочности при изгибе (15,2 МПа) имели образцы, отпрессованные под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % с 5 % связующего Al_2O_3 (MgO), после обжига при 1450 °С. На 30 % меньше был предел прочности при изгибе (10,8 МПа) у образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 % с 5 % связующего Al_2O_3 (MgO), после обжига при 1450 °С. При снижении содержания связующего от 5 до 3 % значительно уменьшилась прочность образцов, содержащих смесь фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 %. Обжиг этих масс при более низкой температуре (1350 и 1450 °С) привел к резкому уменьшению $\sigma_{изг}$ всех образцов.

Результаты определения пористости, средней плотности изделий и предела прочности при изгибе спеченных образцов трехфракционного состава с упрочняющими связующими Al_2O_3 (MgO) и $SiC-MgO$ приведены в табл. 5. Самым высоким показателем $\sigma_{изг}$ (36 МПа) характеризовались образцы, отпрессованные под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % и связующего $SiC-MgO$ 5 % после обжига при 1500 °С. Предел прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 %

Таблица 4. **Керамические свойства образцов трехфракционного состава со связующим Al_2O_3 (MgO), отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при температуре 1550 °С**

Состав (см. табл. 1)	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
1	37,5	2,5	10,8
2	38,5	2,45	10,2
3	41,86	2,3	15,2
4	42,87	2,28	12,6

Таблица 5. **Керамические свойства трехфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1500 °С со связующими Al_2O_3 (MgO) и $SiC-MgO$ (2:1)**

Состав (см. табл. 1)	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
1	35,0	2,5	6,2
2	36,0	2,4	5,7
3	42,55	2,3	12,0
4	43,7	2,3	10,4
5	28,5	2,6	33,0
6	29,0	2,6	26,0
7	30,0	2,5	36,0
8	32,0	2,5	27,6

с 5 % связующего $SiC-MgO$, после обжига при 1500 °С составил 33 МПа. Для трехфракционных составов с добавкой Al_2O_3 (MgO) самым высоким показателем $\sigma_{изг}$ (12 МПа) характеризовались образцы, отпрессованные под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % с 5 % связующего Al_2O_3 (MgO), после обжига при 1500 °С. Предел прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 % с 5 % связующего Al_2O_3 (MgO), после обжига при 1500 °С составил 6,2 МПа. При снижении содержания добавки от 5 до 3 % прочность образцов всех составов значительно уменьшилась.

Применение в качестве заполнителя смеси трех составов ЭПК (F120; F360; F600) позволило изготовить проницаемую прочную керамику спеканием на воздухе при 1450–1550 °С с добавками уплотняющих связующих 3 или 5 % сверх 100 % по отношению к заполнителю. В смеси трех фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 % со связующим Al_2O_3 (MgO) (3 % и 5 % сверх 100 %) открытая проницаемая пористость образцов незначительно снижалась (с 38,5 до 35 %) при повышении температуры обжига с 1500 до 1550 °С, но при этом значительно возрастала их прочность. При добавке 3 % связующего $\sigma_{изг}$ увеличивался от 5,7 до 10,2 МПа, а при 5 % — от 6,2 до 10,8 МПа. Для смеси трех фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % пористость также незначительно снижалась (с 43,7 до 41,86 %) при повышении температуры обжига с 1500 до 1550 °С, а предел прочности при изгибе увеличивался от 12 до 15,2 МПа при 5 % связующего и от 10,4 до 12,6 МПа при 3 %.

В смеси трех фракций ЭПК 10–20 мкм 40 %, 40–60 мкм 10 %, 100–120 мкм 50 % со связующим из системы $SiC-MgO$ (3 и 5 % сверх 100 %) открытая проницаемая пористость образцов значительно снижалась (с 33,6 до 28,6 %) при повышении температуры обжига с 1450 до 1500 °С, но при этом значительно возрастала их прочность. При добавке 3 % связующего предел прочности при изгибе увеличивался от 18,3 до 26 МПа, а при 5 % добавки — от 22,7 до 33 МПа. Для смеси трех фракций ЭПК 10–20 мкм 80 %, 40–60 мкм 15 %, 100–120 мкм 5 % пористость также значительно снижалась (с 40 до 30 %) при повышении температуры обжига с 1450 до 1500 °С, а предел прочности при изгибе увеличивался от 31,5 до 36 МПа при добавке 5 % связующего и от 17,6 до 27,6 МПа при 3 %.

Для заполнителя из электроплавленного корунда связующее системы $SiC-MgO$ при массовом соотношении $SiC : MgO = 2 : 1$ оказалось значительно более эффективно, чем связующее Al_2O_3 (MgO). Для монофракционных образцов влияние вида связующего было менее значи-

тельным, чем для трехфракционных. Прочность образцов монофракционных составов со связующим Al_2O_3 (MgO) была в 3 раза меньше, чем для трехфракционных. При использовании связующего системы SiC-MgO прочность образцов монофракционных составов была значительно (в 5 раз) меньше, чем трехфракционных.

При обжиге образцов со связующим системы SiC-MgO на воздухе SiC окисляется до SiO_2 . При этом может частично образовываться SiO . Прохождению реакции способствует MgO , связывающий образующийся SiO_2 . На диаграмме состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370 °C [12]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходит интенсивно, что обеспечивает высокую прочность получаемой пористой керамики. Присутствие второй фазы может понижать химическую стойкость материала в некоторых областях применения. Различие в ТКЛР связующего и заполнителя может отрицательно проявиться при использовании материала в условиях изменяющихся температур, и особенно при термических ударах.

Хотя применение связующего Al_2O_3 (MgO) позволило получить значительно меньшую прочность, чем при использовании связующего

системы SiC-MgO , пористая керамика состоит из одной фазы — корунда. Это должно повышать ее химическую стойкость. Однофазность керамики будет приводить к тому, что на границах связки с заполнителем при термических ударах не возникнет напряжений, связанных с различием ТКЛР. Это должно повысить устойчивость керамики в условиях изменяющихся температур, и особенно при термических ударах.

В результате работы для монофракционных и трехфракционных составов заполнителя из ЭПК установлено, что повышения прочности пористой керамики и снижения температуры обжига можно достичь с помощью активных к спеканию связующих. Прочность пористой керамики исследованных составов возросла с увеличением содержания тонких фракций в заполнителе, ростом содержания связующего и повышением температуры обжига. Образцы трехфракционных составов заполнителя из ЭПК показали наиболее высокую прочность. Наибольшее влияние на прочность образцов оказывало связующее системы SiC-MgO . При этом открытая проницаемая пористость образцов находилась в пределах 40–45 %.

Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

Библиографический список

1. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. — М. : Металлургия, 1971. — 283 с.
2. **Беркман, А. С.** Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. — М. : Стройиздат, 1969. — 170 с.
3. **Rice, R. W.** Porosity of ceramics / R. W. Rice. — New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.
4. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. — 496 с.
5. **Hammel, E.** Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review / E. Hammel, O. L.-R. Ighodaro, O. I. Okoli // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, No 10. — P. 15351–15370.
6. **Nettleship, I.** Applications of porous ceramics / I. Nettleship // Key. Eng. Mat. — 1996. — Vol. 122–124. — P. 305–324.
7. **Kim, Y. W.** Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics / Y.-W. Kim, J.-H. Eom, S. Raju // J. Asian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 1. — P. 220–242.
8. **Yang, Z.** Fabrication and characterization of porous alumina-based ceramics using silicone resin as binder / Z. Yang, J. Yu, Z. Ren [et al.] // Transcation of the Indian Ceramic Society. — 2016. — Vol. 75. — P. 40–46.
9. **Томила, Е. М.** Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е. М. Томила, О. В. Пронина, Е. С. Лукин, Г. Г. Каграманов // Стекло и керамика. — 2000. — № 6. — С. 23, 24.
10. **Tomilina, E. M.** Porous alumina-based ceramic / E. M. Tomilina, O. V. Pronina, E. S. Lukin, G. G. Kagramanov // Glass and ceramic. — 2000. — Vol. 57, № 6. — P. 23, 24.
11. **Bruno, G.** Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.
12. **Андрианов, Н. Т.** Практикум по химической технологии керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : ООРИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
13. **Osborn, E. F.** Phase equilibrium diagrams of oxide systems / E. F. Osborn ; ed. A. Muan. — American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960. — 204 p. ■

Получено 02.10.16

© А. В. Беляков, Зо. Е. Мо. У, Н. А. Попова,
Й. А. Мин, В. А. Каримова, 2017 г.