K. т. н. **К. Б. Подболотов** (⊠)

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

УДК 666.762.11.043.2-127:[666.76.002.68+661.63

ОГНЕУПОРНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ И ФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты исследований пористых огнеупорных материалов, полученных в ходе химических и экзотермических реакций на основе систем, содержащих вторичные ресурсы (бой шамота, муллитсодержащие отходы, шлак плавки алюминия), алюмофосфатное связующее, алюминий, огнеупорную глину и различные добавки. Установлены температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности получаемых материалов в диапазоне 30–1000 °С. Показано, что оптимальное суммарное содержание алюминия и шлака в смеси для получения пористых материалов составляет 10–20 %. Установлено, что введение добавок магнезита и хромомагнезита, а также дигидрофосфата аммония позволяет регулировать плотность и прочность получаемых материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), АФС, шлак плавки алюминия (ШПА), пористые теплоизоляционные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение нашли пористые проницаемые материалы для теплоизоляции, фильтрации и очистки. Особый интерес представляют проницаемые системы, способные работать при высоких температурах и в условиях резких температурных перепадов. Наряду с традиционными технологиями получения пористых материалов, которые подразумевают спекание фракционированных порошков определенной дисперсности в смеси со связующими веществами (причем для увеличения пористости в некоторых случаях вводят выгорающие или газообразующие добавки), ведутся разработки по получению данных материалов при помощи экзотермических процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Высокая стоимость сырьевых материалов, в том числе порошков металлов, и энергоресурсов заметно удорожает конечную огнеупорную продукцию, а зачастую ограничивает ее использование. В связи с этим главными направлениями в производстве огнеупоров являются разработка отечественных материалов, расширение их ассортимента и рациональное использование. Анализ состояния и основных направлений совершенствования производства огнеупоров [1] указывает на преимущество развития безобжиговой технологии. В качестве связующего наиболее перспективным следует

 \bowtie

К.Б.Подболотов E-mail: kirilbor@gmail.com считать фосфатные соединения, которые хорошо зарекомендовали себя в технологии огнеупоров, обеспечивая высокую термостойкость и прочность огнеупорного материала при высоких температурах [2, 3]. Алюмофосфатные связки (АФС) — коллоидные растворы алюмофосфатов, полученные в результате взаимодействия гидрата технического глинозема с разбавленной ортофосфорной кислотой [4]. Алюмохромфосфатные связки (АХФС) — водный раствор смешанных фосфатов алюминия и хрома с общей формулой $Al_2O_3\cdot xCr_2O_3\cdot (xCrO_3)\cdot yP_2O_5\cdot nH_2O_6$ алюмоборфосфатное связующее (АБФС) — продукт взаимодействия ортофосфорной и борной кислот с гидратом оксида алюминия. Согласно [5-7] фосфатные связующие применяются для изготовления высококачественных муллитокорундовых, корундовых, муллитовых изделий, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, а также механических нагрузок. Хорошая вяжущая способность АФС, низкая температура отверждения и высокие адгезионные свойства обеспечивают широкое применение АФС в технологии получения высокоглиноземистых огнеупорных материалов. Эти преимущества АФС перед ортофосфорной кислотой полностью компенсируют относительно большую стоимость этих материалов, что связано с необходимостью применения дополнительного технологического процесса для приготовления АФС.

Перспективным для получения пористых материалов и изделий является метод химического вспучивания шихты с применением экзотермических реакций. При протекании ре-

акций происходит саморазогрев смеси до температур выше 100 °C, что позволяет исключить сушку изделий. Кроме того, применение этих смесей расширяет номенклатуру изделий ввиду их подвижности и способности заполнять практически любые формы. В ряду всевозможных систем, обеспечивающих химическое вспучивание с протеканием экзотермических реакций, можно выделить фосфатные системы, содержащие кислые фосфаты или ортофосфорную кислоту, которые обеспечивают интенсивное газовыделение при взаимодействии с активными металлами. Широкое распространение имеют фосфаты алюминия — алюмофосфатные связующие, которые характеризуются доступностью компонентов для синтеза и простотой получения. Материалы на основе АФС обладают высокими прочностью, термостойкостью и огнеупорностью. При использовании в качестве наполнителя огнеупорных соединений и отходов промышленности, а в качестве активного металла алюминия возможно проведение экзотермического процесса получения материалов при взаимодействии алюминия и АФС с образованием материала, в котором частицы наполнителя будут связаны алюмофосфатами, а ввиду газовыделения при синтезе будет обеспечиваться высокая пористость.

Установлено [8], что экзотермическая реакция между порошком алюминия и фосфатным связующим, сопровождающаяся значительным газо- и тепловыделением, обеспечивает формирование ячеистой фосфатной композиции. При этом максимальная температура реакции достигает 210-260 °C, что является достаточным для твердения материала. Конечные продукты синтеза — высокотемпературные фосфатные соединения с преобладанием AlPO₄. Показано, что основным способом управления процессами структурообразования и свойствами такого материала является регулирование активности связующего путем изменения концентрации ортофосфорной кислоты и ее частичной нейтрализации, например соединениями алюминия и хрома [9, 10]. Если в данную композицию ввести огнеупорные порошки (кислые огнеупорные оксиды и их смеси, наполнители алюмосиликатного, глиноземистого и хромсодержащего составов), то формируется ячеистый жаростойкий материал со средней плотностью 400-1000 кг/м³ и температурой применения до 1400-1600 °C [10, 11].

Известны работы [12, 13], в которых описано получение ячеистых жаростойких фосфатных бетонов. В качестве наполнителей использовали тонкомолотый шамот, отработанный алюмохромовый катализатор, алюмосиликатные микросферы, отходы муллитокремнеземистого волокна, в качестве газообразующих компонентов — алюминиевые порошки (до 20 %) и АХФС. После реакции формируется ячеистый

жаростойкий материал со средней плотностью $400-1000~{\rm kr/m^3}$, пределом прочности при сжатии $1,4-3,5~{\rm M\Pi a}$ и температурой применения до $1400-1600~{\rm ^{\circ}C}$.

Разработка пористых теплоизоляционных огнеупорных материалов с применением вторичных ресурсов и отходов промышленности представляет актуальную задачу, поскольку не только позволяет расширить сырьевую базу и снизить себестоимость теплоизоляционных огнеупоров при сохранении высоких показателей свойств, но и решает проблему утилизации отходов. Огнеупорные изделия на фосфатных связках обладают достаточно высокими исходными физико-механическими характеристиками без применения высокотемпературного обжига, что является весьма актуальным при современном уровне энергодефицита.

МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Для получения пористых теплоизоляционных материалов в данной работе использовали следующие компоненты: шамот (бой огнеупорных изделий марки ША), муллитсодержащие отходы, электрокорунд нормальный F-90, алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494), шлак плавки алюминия, огнеупорную глину веселовского месторождения марки Веско-Гранитик (ТУ У 14.2-00282049-003-2007), ортофосфорную кислоту (ГОСТ 6552). Шлак плавки алюминия (ШПА) Минского моторного завода образуется в результате переработки алюминия. Шлак состоит из смеси металлического алюминия, хлоридов натрия и калия, оксидов алюминия, кремния, железа, а также продуктов взаимодействия металла и флюса с атмосферой и футеровкой плавильной печи и содержит также частицы разрушившегося огнеупора.

Используемый ШПА представлял собой порошок серого цвета. Химический анализ шлака плавки алюминия показал присутствие в нем следующих элементов, %: Al 35,0-43,5, O 40,0-46,2, Si 4,0-5,0, Mg 2,3-2,5, Na 0,9-2,0, K 0,3-0,8, Ca 0,6-0,7, Fe 0,7-1,9, Cl 0,9-1,5, N 5,0-10,5, что в целом при пересчете на чистые оксиды соответствует следующему составу, %: Al₂O₃ 70,2-80,8, SiO₂ 10,0-12,0, MgO 5,0-6,0, CaO 0,8-1,0, Na₂O 0,6-2,5, K_2O 0,2-0,6, FeO 0,8-2,4. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в шлаке присутствует металлический алюминий (~12 %), кремний, Al_2O_3 , шпинель $MgAl_2O_4$, AlN, мервинит Ca₃Mg(SiO₄)₂ и NaCl в малых количествах. Оксид алюминия, присутствующий в шлаке в форме у-фазы с кубической кристаллической решеткой, при 800-1000 °C превращается в корунд (α-фазу) с гексагональной решеткой. Муллитсодержащие отходы — бой форм для отливки алюминиевых сплавов, состоящий по данным РФА из муллита, Al₂O₃ и примеси SiO₂; при этом отмечается присутствие аморфной фазы ввиду наличия гало на дифрактограмме. Структура материала представлена волокнистыми образованиями фазы муллита, сцементированными аморфной составляющей. Синтез АФС проводили согласно методике [14] при использовании в качестве основных компонентов ортофосфорной кислоты и гидроксида алюминия; массовое соотношение P_2O_5 / Al_2O_3 3,8–4,0.

Сырьевую смесь готовили сухим смешением исходных компонентов в шаровой мельнице в течение 15 мин с использованием мелюших тел из алюмосиликатной керамики. Для изготовления пористых материалов методом химического порообразования шихту и твердый газообразующий компонент (алюминий, шлак) в сухом виде перемешивали до получения однородной массы, которую затем затворяли растворами связующего (фосфатной связки). Опытные образцы изготовляли набивкой полученной влажной массы в разъемные формы. По завершении процесса вспучивания и отверждения образцов их сушили при 100-120 °C до полного удаления влаги, а затем термообрабатывали в электропечи при 800-1300 °С в течение 1 ч.

Кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую, закрытую и общую (истинную) пористость образцов определяли по стандартной методике, ТКЛР измеряли на дилатометрах DIL 402 PC фирмы «Netzsch Gerätebau», Германия, предел прочности при сжатии — на прессе типа ИП 100, теплопроводность — на приборе «LFA 457 MicroFlash» фирмы «Netzsch Gerätebau», Германия. Дифференциально-сканирующую калориметрию и теплоемкость определяли на приборе «DSC 404 F3 Pegasus» фирмы «Netzsch Gerätebau», Германия, РФА проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей при использовании Си K_{α} излучения. Изображения структуры получены с применением оптического микроскопа «Leica DFC 280».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое взаимодействие с выделением газообразных продуктов возможно при применении систем, содержащих алюминий, при использовании кислых и щелочных растворов. Поскольку содержание алюминия в шлаке может достигать 12 %, он может использоваться в качестве газообразующего компонента для вспучивания смесей при взаимодействии с кислотными и щелочными компонентами. Ввиду выделения аммиака при взаимодействии нитридов, содержащихся в шлаке, со щелочью применение щелочеобразующих компонентов (водного раствора жидкого стекла) представляется небезопасным. На основании этого в качестве газообразующих компонентов использовали ШПА и фосфорсо-

держащее связующее (ортофосфорная кислота или АФС). При этом установлено, что при использовании 85 %-ной ортофосфорной кислоты реакция протекает чрезвычайно активно с выбросом массы из форм. Для достижения приемлемых результатов, без выброса массы, кислота должна иметь концентрацию 8–12 %, что негативно сказывается на прочности изделий после сушки, поскольку доля синтезированного связующего (фосфатов алюминия) мала.

Для исследований в качестве огнеупорного наполнителя был проведен синтез с применением молотого шамота (серия Ш) фракции 0-0,25 мм, муллитсодержащих отходов (серия M) фракции 0-0,25 мм (бой форм для отливки алюминиевых сплавов) и электрокорунда (серия К) фракции 0,125-0,200 мм. Как показали исследования, предел прочности при сжатии образцов после извлечения из формы после сушки составляет 0,1-0,3 МПа при использовании в качестве наполнителя шамота и электрокорунда и 0,3-0,5 МПа при использовании муллитсодержащих отходов, что связано с их волокнистой структурой и армированием структуры полученных образцов. Графические зависимости свойств от содержания компонентов в смеси показаны на рис. 1. Зависимость прочности материалов, полученных при использовании электрокорунда, на рис. 1 отсутствует в связи с низкими значениями $\sigma_{cж}$ (<1,0 МПа), что связано с недостаточной для спекания температурой обжига. Кроме того, плотность электрокорунда превышает плотность шамота и муллитсодержащего компонента, поэтому наблюдается увеличение $\rho_{\text{каж}}$ получаемых образцов пористого материала при использовании электрокорунда в качестве наполнителя.

Как следует из рис. 1, при увеличении содержания алюминия $\rho_{\text{каж}}$ получаемого материала снижается, что объясняется увеличением количества выделяющейся газовой фазы при реакции алюминия и кислой фосфатной связки. При росте количества алюминия в смеси до 5 % $\sigma_{\text{сж}}$ материала увеличивается, несмотря на снижение $\rho_{\text{каж}}$, что связано с повышением доли образующегося фосфата алюминия, который связывает частицы наполнителя. При дальнейшем увеличении количества алюминия $\sigma_{\text{сж}}$ материалов снижается, что объясняется повышением пористости материала ($\rho_{\text{каж}}$ снижается).

Введение в состав шлака приводит к снижению $\rho_{\text{каж}}$ образцов, однако при содержании шлака более 10 % $\rho_{\text{каж}}$ резко возрастает, что связано с образованием большого количества жидкой фазы при обжиге и активным спеканием (усадка образцов при содержании шлака 20 % >20 %). При этом введение шлака в состав смеси мало влияет на $\sigma_{\text{сж}}$ при использовании муллитсодержащего наполнителя, за исключением составов, содержащих 20 % шлака. При использовании

шамота, в составе которого имеется большее количество примесных оксидов, которые могут образовывать с компонентами шлака легкоплавкие эвтектики, зависимость усложняется. Наблюдаются незначительное снижение $\sigma_{\rm cm}$ при увеличении количества вводимого шлака до 10 %, а затем резкое возрастание более чем в 2 раза, что связано с ростом количества жидкой фазы при обжиге.

Увеличение содержания глины не приводит к значительному изменению плотности и прочности получаемых материалов, однако отмечается некоторое снижение плотности, что можно связать с повышением подвижности частиц получаемой массы на этапе затворения ее связующим. Таким образом, оптимальное сум-

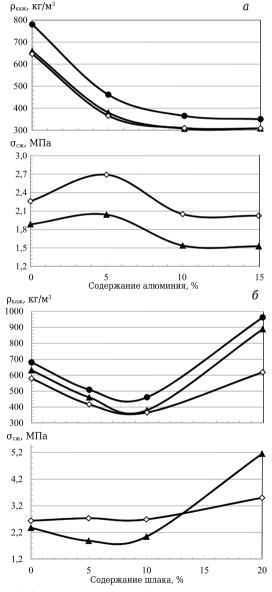


Рис. 1. Зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ материалов от вида огнеупорного наполнителя при изменении содержания в сырьевой смеси алюминия (a) и шлака (b): \blacktriangle — шамот; \diamondsuit — муллитсодержащие отходы; \spadesuit — электрокорунд

марное содержание алюминия и шлака в смеси для получения пористых материалов составляет 10-20~%.

Для повышения прочности материалов исследовали влияние температуры обжига и различных добавок на процесс синтеза и свойства полученных материалов. Для исследований были выбраны добавки соединений, которые могут взаимодействовать с компонентами основной смеси или связующего: магнезит, хромомагнезит и дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄. Магнезит и хромомагнезит могут взаимодействовать с кислотными остатками в фосфатном связующем с образованием фосфатов магния и алюмохромфосфатов, что позволит повысить прочность изделий при низкотемпературном обжиге (1100-1200 °C). Использование дигидрофосфата аммония, который в волном растворе образует кислую среду. позволит повысить пористость изделий при снижении расхода АФС. Добавки вводили в количестве 5 % в состав серии Ш. Полученные пористые заготовки обжигали при 1100-1300 °C с шагом 100 °С. Графические зависимости $\rho_{\text{каж}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ полученных материалов от вида добавки и температуры обжига показаны на рис. 2.

Как следует из рис. 2, при введении магнезита и хромомагнезита происходит увеличение $\rho_{\text{каж}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ получаемых материалов, что указывает на протекание процесса образования магний- и алюмохромфосфатных соединений, которые при обжиге повышают прочность материала. Значительное увеличение $\rho_{\text{каж}}$ (на 15–20 %) при введе-

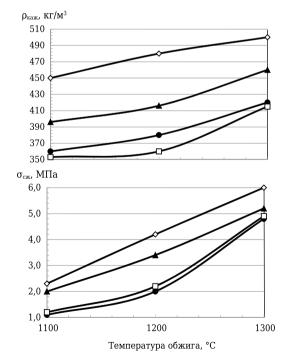


Рис. 2. Зависимости $\rho_{\text{каж}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ полученных материалов от температуры обжига и вида добавки: \bullet — без добавки; \blacktriangle — магнезит; \diamondsuit — хромомагнезит; \square — дегидрофосфат аммония

нии хромомагнезита также связано с его большой плотностью, а поскольку он не полностью вступает во взаимодействие с кислотными остатками фосфатного связующего, то также выступает в роли огнеупорного наполнителя, и чем выше плотность наполнителя, тем больше она у полученного материала. Введение дигидрофосфата аммония, как и ожидалось, ввиду кислотного характера при взаимодействии и разложения при обжиге снижает $\rho_{\text{каж}}$ получаемых материалов, однако $\sigma_{\text{сж}}$ при этом незначительно повышается. Это связано с образованием связующих фосфатных соединений в большем количестве.

Таким образом, установлено, что введение добавок позволяет направленно изменять характеристики материалов в зависимости от требований к плотности и прочности. При повышении температуры обжига увеличиваются плотность материала и в большей степени его предел прочности при сжатии. Показано, что при повышении температуры обжига от 1100 до 1300 °C плотность получаемых материалов увеличивается на 10–15 %, а прочность в 2–4 раза. Оптимальным температурным диапазоном обжига является 1200–1300 °C.

Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности материалов, полученных при использовании шамотного и муллитсодержащего огнеупорного наполнителя при температуре обжига 1200 °C, показаны на рис. З. Теплопроводность λ материала, полученного с применением муллитсодержащего наполнителя, ниже, чем у материала, полученного с применением шамота. Это связано как с изменением плотности материалов (при использовании муллитсодержащего наполнителя она меньше), так и со структурой самого наполнителя, которая представляет собой агломераты волокнистых частиц, что увеличивает пористость и снижает теплопроводность. Резкое увеличение теплопроводности выше 600 °C связано с увеличением доли радиационной составляющей переноса тепла и снижением точности измерения теплопроводности.

Установлены уравнения регрессии, соответствующие экспериментальным данным: для материала, полученного с применением шамотного наполнителя, $\lambda = 0.1240 - 6.82 \cdot 10^{-5} \cdot t + 5.56 \cdot 10^{-7} \cdot t^2$, для материала, полученного с использомуллитсодержащего наполнителя, $\lambda = 0.0876 + 4.20 \cdot 10^{-5} \cdot t + 3.88 \cdot 10^{-7} \cdot t^2$, где t — температура, °С. Сравнение полученной зависимости теплопроводности от температуры для пористого материала на основе шамотного наполнителя и промышленно выпускаемого легковесного огнеупора ШЛ-0,4 (для которого $\lambda = 0.12 + 1.6 \cdot 10^{-4} \cdot t$) показывает, что полученный материал имеет сравнимые показатели, при этом технология его производства упрощается и снижается температура обжига.

Данные РФА полученных материалов в зависимости от состава показаны на рис. 4. Установ-

лено, что фазовый состав материалов, получаемых при использовании шамотного наполнителя и муллитсодержащих отходов, представлен фазами муллита и фосфатами алюминия различной кристаллической структуры (берлинит, кристобалитовый и тридимитовый типы) с общей формулой AlPO₄. Структура материалов характеризуется присутствием спеченной кристаллической фазы и большим количеством неизометрических пор размерами до 6–8 мм. При этом образцы на основе шамотного наполнителя

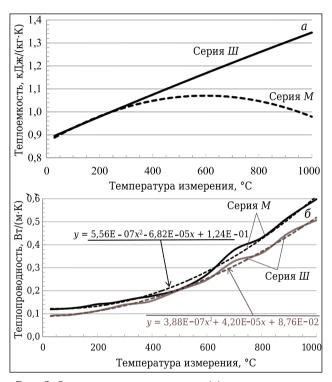


Рис. 3. Зависимости теплоемкости (a) и теплопроводности (b) материалов от температуры измерения и состава

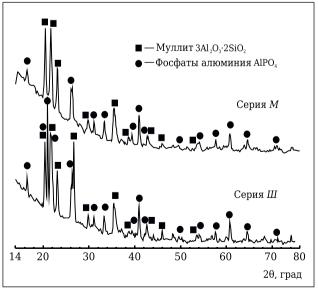


Рис. 4. Рентгенограмма полученных материалов серий M и III

характеризуются меньшим размером пор, что связано с относительно высокой плотностью наполнителя и хорошим смачиванием раствором фосфатного связующего. Это приводит к оседанию и слипанию частиц в процессе вспучивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования пористых материалов, полученных в ходе химических и экзотермических реакций, на основе системы, содержащей огнеупорный наполнитель (шамот, муллитсодержащие отходы и электрокорунд), алюминий, веселовскую глину, шлак плавки алюминия и АФС. Показано, что оптимальное суммарное содержание алюминия и шлака в смеси для получения пористых материалов составляет 10–20 %. Установлено, что введение добавок магнезита и хромомагнезита, а также дигидрофосфата аммония

Библиографический список

- 1. **Семченко, Г. Д.** Неформованные огнеупоры / Г. Д. Семченко. Харьков : HTV ХПИ, 2007. 304 с.
- 2. **Семченко, Г. Д.** Вогнетривкі вироби для футерування теплових технологічних агрегатів : навч. посіб. / Г. Д. Семченко. Харків : НТУХПІ, 2009. 176 с.
- 3. **Абызов, В. А.** Жаростойкий газобетон на основе алюмомагнийфосфатного связующего и высокоглиноземистых промышленных отходов: дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / В. А. Абызов. Челябинск, 2000. 21 с.
- 4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. М. : Интермет Инжиниринг, 2007. 752 с.
- 5. **Копейкин, В. А.** Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Перова, И. Л. Рашкован. М.: Химия, 1976. 200 с.
- 6. **Хлыстов, А. И.** Физико-химические основы определения составов жаростойких бетонов / А. И. Хлыстов // Строительные материалы. 1998. \mathbb{N}_2 8. С. 8, 9.
- 7. **Шаяхметов, У. Ш.** Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / *У. Ш. Шаяхметов*. Уфа : Старая Уфа, 2001. 150 с.
- 8. **Абызов, А. Н.** Получение теплоизоляционных жаростойких фосфатных материалов методом самораспространяющегося синтеза / А. Н. Абызов // Жаростой-

позволяет регулировать плотность и прочность получаемых материалов. Показано, что при повышении температуры обжига от 1100 до 1300 °C плотность получаемых материалов увеличивается на 10–15 %, а прочность в 2–4 раза.

Установлены температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности получаемых материалов в диапазоне 30–1000 °С. Материалы имеют следующие характеристики: кажущаяся плотность 300–780 кг/м³, предел прочности при сжатии 1,5–5,2 МПа, огнеупорность выше 1500 °С. Фазовый состав материалов, получаемых при использовании шамотного наполнителя и муллитсодержащих отходов, представлен фазами муллита и фосфатами алюминия различной кристаллической структуры с общей формулой AlPO₄. Структура материалов представлена спеченной кристаллической фазой и большим количеством неизометрических пор размерами до 6–8 мм.

кие материалы и бетоны : сб. науч. тр. — Челябинск : УралНИИстромпроект, 1978. — С. 50-53.

- 9. **Абызов, А. Н.** Получение поризованных жаростойких фосфатных материалов методом самораспространяющегося экзотермического синтеза: тез. докл. Всесоюз. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» / А. Н. Абызов. Л.: Наука, 1988. С. 399–401.
- 10. **Пак, Ч. Г.** Разработка и исследование жаростой-кого алюмохромфосфатного газобетона : дис. ... канд. техн. наук / Ч. Γ . Π a κ . М., 1987. 21 с.
- 11. **Абызов, В. А.** Ячеистые жаростойкие материалы на основе промышленных отходов / В. А. Абызов // Строительство и образование: сб. науч. тр. Вып. 4. Екатеринбург: УГТУ, 2001. С. 123, 124.
- 12. **Пак, Ч. Г.** Жаростойкие фосфатные ячеистые материалы переменной плотности / Ч. Г. Пак, В. А. Абызов, В. М. Батрашов // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 15. С. 4, 5.
- 13. **Абызов, В. А.** Жаростойкий фосфатный газобетон с добавками отходов огнеупорного волокна / В. А. Абызов, О. А. Клинов // Вестник ЮУрГУ. 2011. № 35. С. 38, 39.
- 14. *Сычев, М. М.* Неорганические клеи / *М. М. Сычев.* Л. : Химия, 1986. 152 с. \blacksquare

Получено 26.04.16 © К.Б.По∂болотов, 2016 г.

