

УДК 621.791.753.5.048

**Сокольський В. Э., Роик А. С., Казимиров В. П., Прутцков Д. В.,
Бусько В. М., Галинич В. И., Гончаров И. А.****РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ
НА КАФЕДРЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ КИЇВСЬКОГО
НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО**

Бурное развитие металлургии, сварки и других родственных областей привел к возникновению новых проблем, которые сопровождают этот процесс. Особая потребность возникла в структурных исследованиях, поскольку именно структура в большинстве случаев определяет конечные свойства конструкционных материалов. К середине 70-х годов прошлого столетия было накоплено много экспериментального материала по различным свойствам шлаковых систем металлургического профиля, но практически полное отсутствие структурных исследований сдерживала идеи, которые могли бы систематизировать накопленный материал. Благодаря усилиям проф. В. В. Подгаецкого, который в то время руководил отделом сварочных материалов Института электросварки им. Е. О. Патона, часть финансовых потоков, которые проходили через отдел, была направлена на научные исследования, которые могла провести кафедра физической химии Киевского национального университета. Кафедра, которой в то время руководил проф. Г. И. Баталин, имела квалифицированный персонал и научное оборудование, которое могло обеспечить термодинамические и структурные исследования металлических и шлаковых расплавов. Часть этих работ по исследованию строения шлаковых систем трудоемкие, энергоемкие, требуют сложные вспомогательные меры, поэтому работы проводились в рамках хоздоговорной тематики почти двадцать лет с 1975 по 1994. Сначала был разработан диффрактометр по исследованию расплавов. Этот прибор непрерывно совершенствовался и модернизировался [1]. Сначала были исследованы исходные оксидные компоненты, а затем бинарные силикатные стекла и расплавы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , MnO-SiO_2 и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [2]. Эти системы, согласно идей Г. И. Баталина и В. В. Подгаецкого, должны были составлять основу сварочных флюсов нового поколения. Для интерпретации полученных данных мы использовали такие фундаментальные физико-химические величины как ионные радиусы по Шеннону и Прюиту [3]. Эта система построена путем анализа более 1000 химических соединений и в ней отражены зависимости ионных радиусов от координационного числа, от силы поля атомного окружения 3-d-переходных металлов и тому подобное. На основе этой системы радиусов удалось значительно расширить систематизацию диаграмм состояния бинарных силикатных систем типа MeO-SiO_2 (Me-двухвалентный металл) за счет двухкомпонентных систем с 3d-переходными металлами [1, 5–5]. Экспериментальные кривые интенсивности для системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ имеют сложную форму, и изменяется с содержанием Na_2O . Для интерпретации полученных результатов применены несколько разработанных нами методик, среди которых: методика «размытия» дебаевских отражений определенных кристаллических фаз [1–3]. Эта методика дала возможность установить возможность подобия строения некоторых кристаллических, аморфных и жидких фаз для системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и некоторых других [6]. Для системы CaO-SiO_2 установлено, что при плавлении происходит разложение сложных кристаллических фаз и образуются более простые системы ближнего окружения, где одновременно существуют орто- и триортогруппы из тетраэдров SiO_4 . Координация кальция по кислороду в расплавах близка к 6, хотя в кристаллах она находится в пределах 6-8. Исследование расплавов системы MgO-SiO_2 показало, что области составов вблизи MgSiO_3 в расплавах образуются

микрогруппировки типа Mg_2SiO_4 и кремнезема. Исследованы расплавы системы $MnO-SiO_2$. Показано, что в исследуемой области составов, в зависимости от содержания, могут сосуществовать микрогруппировки типа Mn_2SiO_4 и микрогруппировки компонентов расплава, которые находятся к нему в избытке, т. е. MnO или SiO_2 . Мы установили, что сила поля анионов, которые окружают ион Mn^{2+} , может существенно уменьшать его ионный радиус. Особенно это проявляется в расплаве типа Mn_2SiO_4 . Предположительно подобное уменьшение может наблюдаться у катиона трехвалентного марганца.

На практике очень важным моментом являлась нормировка кривых интенсивности. Иногда некоторые компоненты являлись источником дополнительного флуоресцентного фона, который не вычитался и не позволял проводить нормировку. Например, шлаковые системы с небольшим количеством оксида циркония создавали сильный некогерентный (невыводимый) фон. Для предотвращения этого явления применили подход, предложенный Я. И. Стецивым [1] для выделения некогерентной составляющей в электронографии неупорядоченных систем. Как выяснилось, такой метод является универсальным, поскольку с его помощью можно исключить все составляющие некогерентного рассеяния.

Далее было исследовано расплавы некоторых тройных систем, с тем, чтобы в дальнейшем перейти к исследованиям реальных расплавленных сварочных флюсов, которые разработаны в Институте электросварки им. Е. О. Патона. Нами было исследовано 16 сварочных флюсов и зависимость структурных параметров с температурой. С изменением температуры заметно меняется форма экспериментальных кривых интенсивности (КИ) и рассчитанных из них кривых радиального распределения атомов (КРРА). Это свидетельствует о том, что меняется валентно-структурное состояние катионов и анионов с изменением температуры. Соответственно меняются свойства расплавленных флюсов. На основе полученных данных, мы разработали [7]. Индекс основности – это количественное описание основности шлаковой оксидной системы, используется как значение, которое коррелирует с химическим действием системы. Различные методы определения индекса основности группируются вокруг теорий строения расплавленных шлаков: молекулярной, ионной и теории основности Льюиса. Поскольку сульфидная, фосфатная, углеродная водяная емкости шлаков коррелируют с основностью, они, в достаточной мере, также могут быть мерой основности шлаков [9–9]. Оксидные компоненты в шлаках, согласно молекулярной теории, определяются как фиксированные молекулярные основные или кислотные добавки. Приемлемая форма определения индекса основности (В) по этой теории – отношение содержания основных оксидов к содержимому кислотных. Для сварки, согласно молекулярной теории применяется уравнение:

$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + SrO + K_2O + Na_2O + CaF_2 + 0.5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0.5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

В уравнении (1) щелочные и щелочноземельные металлы считаются основными. Отнесение к основному типа фторида кальция CaF_2 не всегда правомочно для оксидной системы. Индекс основности в форме (1) рекомендован Международным институтом сварки для оценки основности сварочных флюсов. Ионная теория взаимодействия шлака и металла в сталелитейных системах отражена в работах [11–11]. Суть идеи определения основности по данным рентгенодифракционного исследования можно сформулировать следующим образом. С полученной в результате эксперимента КРРА находят наиболее вероятные ближайшие межатомные расстояния и значения площадей под максимумами. Площади под максимумами аддитивно связаны с координационными числами атомов компонентов шлаковых расплавов. Практически на всех полученных нами КРРА, достаточно четко выделяются два первых пика в пределах 0,162–0,178 нм и 0,205–0,240 нм, соответствующие ближайшим межатомным расстояниям катион-кислород. В результате анализа результатов проведенных исследований установлено, что первый пик формируется вкладом от координации катион-кислород, где катион имеет малый, а второй – большой радиусы. И хотя пики иногда несколько перекрываются, первый со стороны второго, а второй со стороны первого и третьего,

их можно достаточно просто разделить, описывая профиль каждого из них кривой гауссового, лорентцового или иного типа. Основные математические выкладки, в первом приближении, сводятся к следующим соображениям [12]. Большинство известных выражений для определения основности в обобщенном виде можно записать:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^{L_1} p_i Me_x O_y + \sum_{i=1}^{L_2} p_i Me_x F_y}{\sum_{i=1}^K p_i Me_x O_y}, \quad (2)$$

здесь $Me_x O_y$, $Me_x F_y$ – содержание компонентов расплавленного флюса, оксидов и фторидов, соответственно. Обычно их выражают в массовых или мольных процентах. L_1 , L_2 , K – количества основных оксидов, фторидов и кислых оксидов соответственно. p_i – весовые коэффициенты компонентов. Эти весовые коэффициенты связаны с химической силой каждого компонента относительно металла и газовой среды. Поскольку каждый из авторов по-разному оценивает химическую силу каждого компонента, они существенно отличаются и однозначно интерпретируются. Например, в последнее время, фторид кальция не считают за основной компонент, а приписывают ему нейтральные функции и по расчетам основности изымают [13]. Следует отметить, что на первый взгляд существует прямая связь между концентрацией оксида и основности, которую мы определяем. Для некоторых компонентов это действительно так, если они типично кислые (SiO_2), или типично основные (Na_2O , CaO), но есть целая группа компонентов, которые частично могут быть кислыми, а частично основными. Таким компонентами могут быть оксиды алюминия, титана, марганца и железа, а катионы алюминия, титана, марганца и железа тоже могут выполнять двойную функцию в зависимости от типа анионного окружения в кислородной матрице (тетраэдрического или октаэдрического). Если провести сравнительный анализ с использованием ионных радиусов по Шеннон и Прюиту и с учетом координационного состояния катионов и анионов и результатов химического анализа, то вышесказанное можно свести к таким результатам

1. В первый максимум КРРА дают вносы катион-кислородные пары, где катионы имеют малый ионный радиус (0.04-0.08 нм), большую силу поля, высокая степень окисления (3+, 4+), а координационное число катиона по кислороду близко к 4 (Si^{4+} , Al^{3+} , Mn^{3+} и т. д.), этот максимум сформирован кислыми оксидами.

2. Второй максимум КРРА образуется ионными парами, где катионы имеют большие ионные радиусы (0,08–0,12 нм), малую силу поля, малую степень окисления (1+, 2+), а их координационное число по кислороду близко к 6. Таким образом, этот максимум сформирован основными оксидами.

4. По результатам химического анализа и анализа суммы атомных радиусов, можно утверждать, что первый максимум КРРА (А1) исследованных флюсов формируется вносами от диоксида кремния и оксида алюминия. Однако, в большинстве случаев, площадь первого максимума А1 несколько превышает вклад от этих двух оксидов.

5. Площадь второго максимума КРРА, которая формируется вносами от оксидов лития, натрия, калия, магния, кальция, железа и марганца, несколько меньше рассчитанной по (2). Это дает возможность предположить, что часть оксидов, формирующих второй максимум, могут давать вклад и в первый максимум.

6. Значение площадей первого и второго максимумов изменяются взаимосвязано. В случае большого содержания Al_2O_3 , рост площади первого максимума приводит к параллельному росту площади второго, а во всех других случаях рост площади первого максимума сопровождается уменьшением площади второго.

Если предположить, что в расплавленных шлаках формируется микрогруппировки из плотных упаковок кислородных атомов, то основные катионы должны занимать часть октаэдрических, а кислые – часть тетраэдрических пустот. Для анализа профиля КРРА в области

первых двух максимумов была разработана программа, согласно которой вклад каждой координации описывается гауссовой кривой, а полный профиль КРРА – суммой гауссовых кривых. Далее необходимо наиболее оптимально описать профиль первых двух максимумов КРРА и площади под ними, манипулируя, в возможных пределах, местоположением пика, его высотой и дисперсией. Значение дисперсии для каждой координации определялось из условия наилучшего совпадения рассчитанной и экспериментальной КРРА. Форма максимума для каждой координации задается гауссовой кривой. Местоположением максимума приблизительно равно сумме ионных радиусов кислорода и соответствующего катиона, а значение площади под гауссовой кривой соответствует аналитически связано с определенной координацией оксида. Разработанная нами программа позволяла оценивать вклады оксидов многокомпонентных флюсов (до 15), хотя на практике их обычно не больше 10. На основе проведенных работ, нами была предложена модель строения шлаковых расплавов на основе плотных микрогруппировок сферического типа и нанометрического размера. Эти микрогруппировки располагаются в общем диффузном (квазигазовом) пространстве [14]. На наш взгляд, такая система напоминает коллоидную, но в ней отсутствует межмолекулярная жидкость, а диффузный слой перекрывается и формирует непрерывную матрицу. В такой модели плотные микрогруппировки напоминают малую мицеллу, и по размерам ее можно назвать наномицелла. Подробно строение шлакового расплава на основе наномицелл с плотной упаковкой атомов кислорода описано в работах [1–3, 14].

В последнее время, для моделирования строения силикатных расплавов мы используем метод обратного Монте-Карло (RMC) [15–15]. Суть метода RMC состоит в том, что создается произвольная атомная ячейка (в нашем случае из 5000–10000 атомов) из разносортных атомов, которые количественно коррелируют с атомной долей каждого компонента в расплаве. Сначала все атомы распределены в ячейке хаотически. Затем каждый из атомов поочередно смещают и после каждого такого шага рассчитывают структурный фактор (СФ). Затем происходит сравнение экспериментального и расчетного СФ. Если при этом шаге два структурных фактора сближаются, шаг принимается, если нет отбрасывается. Таким образом (после нескольких миллионов шагов), экспериментальный и расчетный СФ могут сближаться в пределах заданной ошибки (которая может быть в пределах или даже меньше ошибки эксперимента). В этом случае атомы ячейки сближаются на расстояния, которые близки к реальным в моделируемых расплавах, а ближайшее окружение катионов анионами в ячейке также коррелирует с реальными значениями, полученными из КРРА. Наличие атомной ячейки, которая моделирует диффузно-усредненную структуру расплава, значительно увеличивает информативность эксперимента, поскольку дает возможность детально проанализировать дистанционно-координационные аспекты, которые в свою очередь связаны с валентно-структурным состоянием атомов в реальном расплаве. К сожалению, с увеличением числа компонентов в расплаве, информативность метода значительно уменьшается.

Стремительное увеличение энергетической составляющей в доле плавящихся флюсов уменьшает их конкурентоспособность на рынке сварочных технологий. Поэтому для сварки и наплавки отдел плавящихся флюсов ИЭС им. Е. О. Патона стал разрабатывать керамические (агломерированные) флюсы. Эти флюсы являются альтернативой плавящимся флюсам, которые получают путем смешивания сырьевых материалов и с последующей их грануляцией с помощью жидкого стекла и низкотемпературного отжига (500–800 °С). Такая технология значительно уменьшает долю энергетической составляющей, в общих затратах на производство сварочных флюсов.

Однако, состав керамических флюсов, которые применяются для тех же целей, что и плавящиеся, традиционно отличается от их плавящихся аналогов. Это объясняется тем, что при быстротечном процессе сварки не все компоненты керамического флюса успевают проплавиться и образовать эффективно взаимодействующую с расплавленным металлом среду, поскольку непроплавленные кристаллические компоненты будут слабо взаимодействовать со свариваемым расплавленным металлом. В то же время, основное преимущество закаленных аморфных

плавленых флюсов состоит в том, что они сохраняют структуру родительского расплава в стеклообразном (аморфном) состоянии и, после плавления, взаимодействует с расплавленным металлом с участием всех его компонентов. Однако их стоимость при производстве значительно увеличивается из-за долговременной работы высокотемпературных печей.

Поэтому разработка новых и усовершенствование существующих керамических флюсов для сварки и наплавки является актуальной задачей. Для создания керамических флюсов мы исследовали несколько модельных керамических флюсов четверной системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ [1]. Характерной особенностью этой системы является образование кристаллической шпинели во всех областях температур выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ и до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, если содержание глинозема и периклаза составляет не менее 10 % мол. каждый. Тут же мы обнаружили, что после отжига при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ образуются сложное оксидное соединение $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит), а это значит, что часть фторида кальция (за счет перехода части MgO в MgF_2) переходит в оксидную форму.

Анортит имеет довольно широкое поле кристаллизации в тройной системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, поэтому, вполне логичным, представляется получение детальной информации о взаимодействиях в такой тройной системе. Эта система является базовой для формирования таких промышленно важных минералов, как анортит, геленит, муллит и т. д. Некоторые сведения о свойствах подобных тройных систем можно получить из работ [16–17], а о х строении из [18–19]. Работы по этой системе выполняются при технической и научной поддержке ЗАО «Технохим» г. Запорожье. Следует добавить, что система $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ стержневая шлаковая система и служит основой для получения многих огнеупоров и технической керамики. Нами было исследовано три образца данной системы, два из которых имеют эвтектические составы. В дальнейшем планируется исследовать другие составы и более сложные системы на этой основе. Характерной особенностью системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ является образование муллита. Муллит образуется даже, когда образец состоит из мелко перетертых кристаллических порошков твердых компонентов в области температур до плавления. Вероятно, образование жидкостных включений усиливает процесс муллитизации [20]. После визуального плавления размер кристаллов муллита составляет несколько нанометров, его диффратометрические отражения слабо отличаются от фона. Так же они не проявляются на микрофотографиях, поскольку у электронных микроскопов электронный пучок имеет такие же размеры, (или даже больше), чем размеры областей когерентного рассеяния муллита. Проведенные нами дифракционные исследования для образцов данной системы в расплавленном состоянии свидетельствуют о сложном характере взаимодействия компонентов этой системе. Во-первых, сложно говорить об образовании шлакового расплава в широком смысле. Экспериментальные КИ и рассчитанные КРРА позволили высказать предположение, что сначала образцы частично плавятся с образованием внутри расплавленной шлаковой матрицы и наночастичек муллитового типа, где анионы кислорода формируют муллитовый каркас, в котором образуются окта- и тетрапустоты. Тетрапустоты заполняются катионами кремния и частично алюминия. В то время как часть октапустот заполняются исключительно атомами алюминия. Катионы алюминия (особенно из октапозиций) могут диффундировать по кислородной матрице, занимая такие позиции, которые позволяют кислородной матрице муллита находиться в диффузном равновесии с окружающей средой, особенно при изменении внешних условий (температуры или давления). Поскольку катионы кремния и алюминия находятся внутри кислородной матрицы, она имеет некоторый поверхностный отрицательный заряд относительно расплавленного шлака, внутри которого находится. Тогда катионы кальция из расплава, могут сформировать катионный слой вокруг матрицы для компенсации отрицательного поверхностного заряда наночастички муллита. Выбор катионов кальция основан на том, что они слабее связаны кислородом расплава из-за их малой силы поля и большого ионного радиуса. Косвенно поддерживает это предположение то, что координационное число кальция по кислороду по нашим расчетам из КРРА и метода обратного Монте-Карло имеет довольно большое значение и колеблется в пределах 7–11. В более ранних работах

по шлаковым расплавам его значение было близко к 6. Большое значение координационного числа связано с тем, что часть катионов Ca^{2+} окружена кислородными анионами кристаллического муллита, а с другой – кислородом из расплава. Если катионы кальция будут диффундировать к границе раздела жидкой и нанокристаллической муллитной фазы, то жидкая основная фаза будет обедняться катионами кальция. Оставшийся состав жидкой фазы будет в основном состоять их оксидов кремния и алюминия и по соотношению оксидов в данных образцах будет близким к составу муллита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) или силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Таким образом, оксид кальция может повышать выход муллита, образуя наногруппировки муллита, которые окружены тонким слоем кальциевого оксида. Сейчас совместно с ЗАО «Технохим» проводятся работы по изучению влияния диоксида титана на взаимодействие между компонентами в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Структурные особенности расплавов оксидных систем / Шпак А. П., Сокольский В. Э., Казимиров В. П., Смык С. Ю., Куницкий Ю. А. – К. : Академперіодика, 2003. – 137 с.
2. Структура неупорядоченных систем / Казимиров В. П., Сокольский В. Э., Роїк О. С., Самсоніков О. В. – К. : Київський університет, 2009. – 19 с.
3. Ванштейн Б. К. Современная кристаллография. В 4 томах. Том 2. Структура кристаллов / Б. К. Ванштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом. – М. : Наука, 1979. – 360 с.
4. Practical Application of X-ray Analysis to Study of Welding Fluxes at High Temperatures Advances in Materials Science Research. Nova Publishers / Sokol'skii V. E., Roik O. S., Kazimirov V. P., Lisnyak V. V., Galinich V. I., Goncharov I. A. – New York 2016. – V. 20. – P. 95–128.
5. Welding Fluxes Structural and Rhysicochemical Aspects of Slag Melts / Sokol'skii V. E., Kazimirov V. P., Lisnyak V. V., Roik O. S., Goncharov I. A., Galinich V. I. – К. : PPC “The University of Kyiv”, 2015. – 239 с.
6. Сокольский В. Э. Модельное описание кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей некристаллическим конденсированным веществом с помощью размытия дебаевских отражений поликристалла / В. Э. Сокольский В. П. Казимиров, В. А. Шовский // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 6. – С. 989–991.
7. Сокольский В. Э. Применение альтернативных методов определения основности металлургических шлаков / В. Э. Сокольский // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1998. – Т. 51. – № 1. – С. 66–73.
8. Сомервиль И. Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / И. Д. Сомервиль // Инжекционная металлургия 86. – М. : Металлургия, 1990. – С. 107–130.
9. Валентно-структурное состояние и ионов и свойства сварочных флюсов / Сокольский В. Э., Казимиров В. П., Кузьменко В. Г., Галинич В. И. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1999. – № 5. – С. 66–73.
10. Есин О. А. О полимерной модели расплавленных силикатов и других окислов / О. А. Есин // Сталь. – 1979. – № 4. – С. 487–500.
11. Брук Л. Б. О связи физико-химических свойств с полимерной моделью структурой силикатных расплавов / Л. Б. Брук, Г. А. Топорищев // Исследование структуры магматических расплавов. – Свердловск : Изд-во УНЦ АН СССР, 1981. – С. 16–28.
12. Способ определения основности сварочных флюсов / Сокольский В. Э., Шовский В. А., Казимиров В. П., Галинич В. И., Лучук Е. К. // Расплавы. – 1991. – № 2. – С. 72–76.
13. Сокольский В. Э. Модель структуры оксидно-фторидных расплавов на основе плотной упаковки атомов кислорода / В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров, В. Г. Кузьменко // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2000. – Т. 53. – № 4. – С. 66–73.
14. Cyahid A. Disorder in the Fast Ion conductor CuI / A. Cyahid, R. L. McGreevy // Physica B. – 1997. – V. 234–236. – P. 87–88.
15. Le Ball A. Reverse Monte-Carlo and Rietveld Modeling of the NaPbM_2F_9 ($M=\text{Fe},\text{V}$) Fluoride glass structure / A. Le Ball // J. Non-Cryst. – 2000. – P. 249–259.
16. Shackelford J. F. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing / J. F. Shackelford, R. H. Doremus. – 2008. – Springer press. – 432 p
17. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К. : Наукова думка, 1970. – 456 с.
18. Дифракционные исследования структуры высокотемпературных расплавов / Пастухов Э. А., Ватолин Н. А., Лисин В. Л. и др. – Екатеринбург : Ур. Отд. Рос. Акад. Наук, 2003. – 258 с.
19. Ватолин Н. А. Рентгеновское исследование силикатных расплавов. Ч 1. Структура и физико-химические свойства металлургических и оксидных расплавов / Н. А. Ватолин, Е. М. Керн, В. Л. Лисин. – Свердловск : опубликовано УНС АН СССР, 1986. – С. 38–56.
20. Синтез и спекание муллита в присутствии минерализаторов CaO и TiO_2 / Д. В. Прутков, В. М. Буско, В. Э. Сокольский, Е. А. Вовченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 7–8. – С. 38–45.