

*Канд. техн. наук А. Н. Корогодская,
д-р техн. наук Г. Н. Шабанова
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Оценка вяжущих свойств тройных алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов

Введение

В связи с тем, что оксидные соединения входят в состав всех существующих в настоящее время вяжущих материалов, особенности состава и строения, обуславливающие проявление гидравлической активности этих веществ, являются предметом пристального внимания со стороны ученых, специализирующихся в области материаловедения. В настоящее время накоплено достаточно много экспериментальных данных, на основе которых может быть сделан ряд эмпирических заключений, позволяющих оценить наличие или отсутствие гидравлической активности оксидных соединений с точки зрения целесообразности их применения в химии цементов.

В трехкомпонентных оксидных системах, содержащих алюминаты и хромиты щелочноземельных элементов и являющихся основой создания вяжущих материалов специального назначения, установлено наличие ряда трехкомпонентных соединений, находящихся в областях систем, перспективных с точки зрения получения огнеупорных или жаростойких, высокопрочных, коррозионностойких цементов. В связи с этим необходимым представляется установление вероятности и условий проявления ими гидравлической активности для определения целесообразности существования данных фаз в составе специальных вяжущих материалов.

В настоящее время существует 12 тройных соединений на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов следующего состава: $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$, $\text{CaBaAl}_4\text{O}_8$, $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ [1—21]. Поэтому представляет интерес исследование этих соединений, а также изучение вероятности проявления вяжущих свойств и условий твердения.

Обзор предыдущих исследований

В монографии [1] указывается на возможное существование в системе $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ метастабильного соединения состава $\text{Ca}_{25}\text{MgAl}_{34}\text{O}_{84}$ (или $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$). Отмечено также место локализации очень малого поля кристаллизации соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ и его соприкосновение с полями первичной кристаллизации MgO , CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. По данным [2—4] монокристалл $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ характеризуется ромбической ячейкой кристаллической решетки с параметрами, нм: $a_0 = 1,677$, $b_0 = 1,072$, $c_0 = 0,513$. Координационное число — 4; плотность $2,970 \text{ г/см}^3$; молекулярный вес $412,47 \text{ г/моль}$; молярный объем $138,88 \text{ см}^3/\text{моль}$; температура инконгруэнтного плавления $1350 \text{ }^\circ\text{C}$; кристаллографические показатели: оптически отрицательный, двусосный, $N_g = 1,678$ и $N_p = 1,675$. В работе [5] расчетным путем установлены стандартные термодинамические характеристики для соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$. По результатам расчетов изменение энтальпии образования этого соединения из элементов составляло $-6152,685 \text{ кДж/моль}$. Соответствующая энтропия образования составила $248,115 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$. Коэффициенты (a , b , и c) в уравнении зависимости теплоемкости от температуры для этого соединения составляли $60,534$; $205,995$ и $103,813 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, соответственно. Была осуществлена попытка синтеза тройного соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ твердофазным спеканием при температуре $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 3 ч, а также кристаллизацией данного соединения из расплава с последующим резким охлаждением на воздухе. По результатам рентгенофазового анализа в полученном спеке соединение $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ не идентифицировано. Плавление стехиометрической смеси при температуре $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ привело к полному улетучиванию образца, причины которого подробно рассмотрены в работе [6]. Указано, что в достаточном количестве тройное оксидное соединение удалось синтезировать из расплава, полученного по специально разработанному режиму. Оценочный расчет количества образовавшегося $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ показал наличие соединения в количестве, близком $45 \text{ мас. } \%$.

Тройные гексаалюминаты щелочноземельных элементов являются соединениями с общей формулой $\text{MeAl}_{12}\text{O}_{19}$. Последние подробные кристаллографические исследования в системах $\text{SrO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ [7—11] показали, что в их высокоглиноземистых областях имеются по две трехкомпонентных фазы, имеющих различный состав (табл. 1).

Щелочноземельные гексаалюминатные композиции

Соединение	Структура*	a_0 , нм**	b_0 , нм**	Пространственная группа
$\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$ (SAM-I)	Mp, Sp	5,583	22,225	P6m2
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (SAM-II)	bA	5,620	22,400	P6 ₃ /mmc
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM-I)	bA	5,627	22,658	P6 ₃ /mmc
$\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (BAM-II)	bA, Sp	5,638	31,988	P6m2

* Mp — блоки магнетоплюмбита, Sp — блоки шпинели, bA — блоки β -оксида алюминия.

** Параметры кристаллической решетки получены при рентгенографических исследованиях [8].

Все представленные трехкомпонентные соединения имеют гексагональную или тригональную структуру с очень сложными рентгеновскими отражениями, затрудняющими их идентификацию, что не позволяет добиться максимальной чистоты синтеза фаз.

Соединение $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ имеет гексагональную структуру, плотность 3,52 г/см³, по данным [12] синтезировано из углекислого стронция, оксидов алюминия и магния при 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре 10 ч. Образованное соединение имеет структуру, аналогичную β -оксиду алюминия.

Новое соединение в системе SrO—Al₂O₃—MgO, которое имеет формулу $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$, было открыто сравнительно недавно [11]. Оно расположено в треугольнике, соединяющем гексаалюминат стронция ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) со структурой магнетоплюмбита, оксид магния (MgO) и тройной гексаалюминат стронция ($\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$) со структурой β -оксида алюминия. Кристаллы выращивали методом зонной плавки, кристаллическую структуру анализировали с помощью рентгеноструктурного метода анализа. В результате уточнения структуры установлено, что соединение $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$ имеет альтернативный вид укладки проводимых слоев магнетоплюмбита (типа SrAlO₃) и β -оксида алюминия (типа CPO), разделенных блоками шпинели ((Al, Mg)₁₁O₁₆). Это первый случай, когда такое «смешение слоев» структуры β -оксида алюминия и магнетоплюмбита существует в гексаалюминате, содержащем изовалентный тип крупных катионов щелочноземельных элементов.

Соединение $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ анизотропное, тонкозернистое, с гексагональной структурой, имеет температуру плавления 1840 °С, $Ng = 1,707$. В работе [13] приведены его термодинамические данные. Там же указывается, что вязущими свойствами

данное соединение не обладает, однако причины не объясняются. Структурное строение этого соединения рассмотрено в работе [14] и установлено, что соединение располагается в высокоглиноземистой части трехкомпонентной системы, имеет тип бездефектного β -оксида алюминия.

Соединение $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ находится на конноде, соединяющей трехкомпонентное соединение $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ и Al_2O_3 , причем оно обогащено магнием [14]. Указывается, что его структура является промежуточной между бездефектным типом β -оксида алюминия и блоками магниевой шпинели, то есть имеет смешанную структуру. Кристаллы были выращены методом зонной плавки [15], уточнение структуры показало укладку проводимых слоев β -оксида алюминия, разделенных расширенными блоками шпинели $((\text{Al}, \text{Mg})_{17}\text{O}_{24})$.

Соединения $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, $\text{CaBaAl}_4\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ и характер их поведения в различных условиях твердения подробно описаны в [16] и в данной работе не приводятся.

Соединение $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$ по данным [17] находится на конноде $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ — $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавится инконгуэнтно и имеет псевдокубическое строение с параметром кристаллической решетки $a = 1,542$ нм. Соединение $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ по данным [18] было получено из химически чистых углекислых стронция и бария и оксида алюминия твердофазным синтезом при температуре 1410°C . В этой же работе приводятся его рентгенографические данные.

Алюмохромитные соединения щелочноземельных элементов исследованы незначительно. Авторами [19] указывается, что наличие оксида хрома в составе клинкерных минералов портландцементного клинкера обеспечивает повышенную скорость гидратации, механическую прочность и равномерное распределение пор в составе материала. Соединение $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ по данным авторов [20] относится к гексагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 1,6188$ нм, $c = 1,4864$ нм; синтезировано из сырьевой смеси, состоящей из углекислого кальция, оксидов алюминия и хрома в соотношении 6:1:1, при температуре 1500°C с изотермической выдержкой при максимальной температуре 10 ч. Указывается, что данное соединение разлагается при 1641°C на α - CaCr_2O_4 и расплав.

Соединение $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ исследовалось с термодинамической точки зрения, а также была предпринята попытка синтеза данного соединения [21]. Анализ набора полученных межплоскостных расстояний и их интенсивностей показал, что в стехиометрической смеси, состоящей из углекислого бария, оксидов

алюминия и хрома, существуют соединения с моноклинной кристаллической решеткой типа перовскита BaMeO_3 . Причем, в этом случае Me является металлом с переменной валентностью. Это свидетельствует о том, что рассматриваемое трехкомпонентное соединение должно иметь структуру хромит-хромата и включать хром как в трехвалентной, так и в шестивалентной форме.

Таким образом, существование в алюминатных и хромитных системах трехкомпонентных соединений предопределяет необходимость изучения вероятности проявления ими гидравлической активности.

Экспериментальная часть

Известно, что формирование цементного камня определяется как химической природой исходного минерала, так и условиями реализации взаимодействия этого минерала с водой. Внешние условия сказываются прежде всего на интенсивности взаимодействия этого минерала с водой. Если в определенных условиях композиция минерал — вода ведет себя инертно, то исходный минерал не обладает гидравлической активностью; если происходит активное взаимодействие минерала с водой с образованием какой-либо гидратной фазы, способной затвердевать в прочное камневидное тело, то минерал обладает вяжущими свойствами.

Из указанного следует, что для выявления вяжущих свойств необходимо произвести оценку реакционной способности соединения по отношению к воде. Поскольку реакции взаимодействия тройных алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов с водой относятся к реакциям кислотно-основного взаимодействия, то скорость их будет определяться степенью различия кислотно-основных свойств исходных реагентов и воды.

Учитывая, что тройные алюминаты и хромиты щелочноземельных элементов отличаются малой растворимостью и неспособны изменить рН-растворимость, С. С. Бацановым [22] было предложено использовать для оценки кислотно-основных свойств значения электроотрицательности кислородсодержащих соединений, рассчитываемой как среднее геометрическое электроотрицательностей элементов, слагающих соединение. Сопоставление значений относительных электроотрицательностей ($\text{ЭО}_{\text{от}}$) соединений, полученных делением $\text{ЭО}_{\text{соединений}}$ на $\text{ЭО}_{\text{воды}}$, с наличием вяжущих свойств и условиями их проявления позволило констатировать следующее: вяжущие свойства

проявляются лишь у тех соединений, значения $\text{ЭО}_{\text{от}}$ которых находятся в некотором определенном интервале.

Н. Ф. Федоровым [23] установлено, что соединения, отличающиеся малыми значениями $\text{ЭО}_{\text{от}} (\leq 0,68)$, не образуют цементного камня из-за слишком интенсивного взаимодействия с водой, а соединения, имеющие $\text{ЭО}_{\text{от}} \geq 0,83$, — из-за малой реакционной способности к воде. Сопоставление значений ЭО соединений и условий проявления вяжущих свойств выявило наличие четко выраженной тенденции: соединения, характеризующиеся высокими значениями $\text{ЭО}_{\text{от}}$, проявляют вяжущие свойства только при автоклавной обработке, ускоряющей процессы твердения, а для соединений, имеющих $\text{ЭО}_{\text{от}}$ меньше 0,75, автоклавная обработка является неэффективной, то есть твердение минералов происходит при нормальных условиях.

Таким образом, предложенная методика [23] позволяет не только качественно оценить наличие вяжущих свойств, но и подобрать более благоприятные условия их твердения.

В качестве исходных данных для оценки гидравлической активности исследуемых тройных соединений были использованы значения, приведенные в работе [23].

Расчет электроотрицательности тройных соединений осуществлялся как среднее геометрическое из электроотрицательности элементов, слагающих соединение.

Относительная электроотрицательность, характеризующая вяжущие свойства соединений, приведена в табл. 2.

Таблица 2
Относительная электроотрицательность, характеризующая вяжущие свойства соединений

Соединение	Относительная электроотрицательность
$\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$	0,7613
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	0,8352
$\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$	0,8426
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	0,8330
$\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	0,8287
$\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$	0,7195
$\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7$	0,6795
$\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$	0,7760
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$	0,7580

Анализ полученных результатов показывает, что тройные соединения на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов характеризуются высокими значениями относительной электроотрицательности. При этом, учитывая классификацию Н. Ф. Федорова, соединения $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ не образуют цементного камня из-за малой реакционной способности по отношению к воде, а соединение $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ — из-за слишком интенсивного взаимодействия с водой.

Соединение $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$ может твердеть в нормальных условиях, а соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ могут проявлять гидравлическую активность, при этом, учитывая повышенные значения относительной электроотрицательности, данный процесс будет протекать только при автоклавной обработке.

Полученные данные согласуются с кристаллохимическим строением трехкомпонентных соединений. Так, тройные алюминаты щелочноземельных элементов имеют плотные гексагональные или ромбические упаковки шпинельного типа, ассоциация связей между которыми крайне высока. Способность разрыва таких связей и образование аквакомплексов в таких соединениях практически невозможны, поскольку вяжущие свойства в первую очередь связаны с нерегулярностью структуры соединений. Внедрение в структуру алюминатов изovalентных ионов хрома нарушает регулярность структуры, приводит к частичному искажению кристаллических решеток и уменьшает прочность связей между анионными группами, что обеспечивает наличие вяжущих свойств у алюмохромитов щелочноземельных элементов.

Заключение

Таким образом, при синтезе специальных вяжущих материалов на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов следует избегать областей систем, содержащих соединения $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7$, поскольку их наличие будет значительно снижать прочность затвердевшего цементного камня. Наличие соединений $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ на прочность цементного камня влиять не будет.

Библиографический список

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1988. — 200 с.
2. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П.] — К. : УМКВМОУ, 1992. — 172 с.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких окислов : справочник / [Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лалин В. В., Курцева Н. Н.]. — Вып. 4. Тройные силикатные системы. — Львов : Наука, 1974. — 514 с.
4. *Ropp R. C.* Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds // Richard C. Ropp. — Amsterdam : Elsevier, 2013. — 1187 p.
5. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2006. — № 2. — С. 2—6.
6. Экспериментальная проверка стабильности тройного соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ и триангуляция системы $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ / [Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н., Шаповалов В. П.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2007. — № 3. — С. 14—18.

7. *Iyi N.* Crystal chemistry of hexaaluminates β -alumina and magnetoplumbite structures / *Iyi N.*, Takekawa S., Kimura S. // *J. Solid State Chem.* — 1989. — Vol. 83, I. 1. — P. 8—19.

8. *Goebbels M.* Phasen der β -Tonerde- und Magnetoplumbit-Familien mit 2-wertigen charakteristischen Kationen (Ca, Sr, Ba) Phasenbeziehungen, Kristallchemie und Struktur: Ph.D. Thesis / *Goebbels Matthias.* — Aachen: Technische Hochschule, 1994. — 203 p.

9. *Goebbels M.* Al-rich part of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part I. Phase relationships / *Goebbels M.*, Woermann E., Jung J. // *J. Solid State Chem.* — 1995. — Vol. 120, I. 2. — P. 358—363.

10. *Iyi N.* The Al-rich part of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part II. Structure refinement of two new magnetoplumbite phases / *Iyi N.*, *Goebbels M.*, *Matsui Y.* // *J. Solid State Chem.* — 1995. — Vol. 120, I. 2. — P. 364—371.

11. *Iyi N.* Crystal structure of the new magnetoplumbite-related compound in the system $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ / *Iyi N.*, *Goebbels M.* // *J. Solid State Chem.* — 1996. — Vol. 122, I. 1. — P. 46—52.

12. Patent 6602814 US, Int. Cl. C 23 C 4/10. Thermal Insulating Material and Method of Producing Same / *Gadow R.*, *Schaefer G.*; Inventor and Assignee: MTU Aero Engines GmbH, Munich (DE). — № 09/622526; PCT Date Feb. 15, 1999; Date of Patent Aug. 5, 2003.

13. *Хесце Ф.* Получение и исследование вяжущих на основе алюминатов щелочноземельных элементов и шинелей: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / *Ф. Хесце.* — X., 1982. — 19 с.

14. *Gobbels M.* The Aluminium-Rich Part of the System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part I: Phase Relationships / *Gobbels M.*, *Kimura S.*, *Woermann E.* // *J. Solid State Chem.* — 1998. — Vol. 136, I. 2. — P. 253—257.

15. *Iyi N.* The Aluminium-Rich Part of the System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part II: Crystal Structure of the beta-Alumina-Related Compound, $\text{Ba}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{28}\text{O}_{50}$ / *Iyi N.*, *Gobbels M.*, *Kimura S.* // *J. Solid State Chem.* — 1998. — Vol. 136, I. 2. — P. 258—262.

16. *Шабанова Г. Н.* Термодинамические свойства двойных и тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / *Г. Н. Шабанова*, *О. В. Миргород*, *В. В. Тараненкова* // *Огнеупоры и техн. керамика.* — 2005. — № 1. — С. 2—6.

17. *Glasser F.* Polymorphism of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and Solid Solution between $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ / *Glasser F.* // *Cem. Concr. Res.* — 1974. — Vol. 4, I. 5. — P. 745—752.

18. *Appendino P.* Equilibres a l'etat Solide Sans le Systeme Oxyde de Strontium-Oxyde de Baryum-Alumine / *Appendino P.* // *Rev. Intern. Hautes Temper. Refract.* — 1972. — Vol. 9, I. 3. — P. 297—302.

19. *Sinyoung S.* Chromium Behavior during Cement-Production Processes: Clinkerization, Hydration and Leaching Study / [*Sinyoung S.*, *Songsiririthigul P.*, *Asavapisit S.*, *Kajitvichyanukul P.*] // *J. Hazardous Materials.* — 2011. — Vol. 191. — P. 296—305.

20. *Kaiser A.* The System $\text{CaO}-\text{CaCr}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_2\text{O}_4$ in Air and under Mildly Reducing Conditions / *Kaiser A.*, *Sommer B.*, *Woermann E.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 6. — P. 1463—1471.

21. Термодинамические характеристики жаростойкого тройного соединения системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ / [Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Гамова О. А., Гофман В. Ю.] // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного».* — № 109. — X.: Каравела, 2009. — С. 126—131.

22. *Бацанов С. С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь / *С. С. Бацанов.* — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. — 196 с.

23. *Федоров Н. Ф.* Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / *Федоров Н. Ф.* — Л.: Изд-во ЛТИ, 1977. — 80 с.

Рецензент к. т. н. Солошенко Л. Н.