

УДК 666.3-1

## СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. В. В. Шеховцов<sup>1</sup>, \*, Н. К. Скрипникова<sup>1</sup>, А. Б. Улмасов<sup>1</sup><sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
пл. Соляная, 2, Томск, 63400 Россия

\*e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 22.08.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу шпинели  $MgAl_2O_4$  методом плазменной плавки порошковых компонентов с массовым соотношением  $Al_2O_3/MgO$  от 1 до 4. Установлено, что характерный брегговский пик ( $\sim 65^\circ$ ), относящийся к плоскости (111) кристаллической фазы  $MgAl_2O_4$ , смещается в сторону большего угла  $2\theta$  с уширением при избыточном содержании  $Al_2O_3$  в исходном составе. Методом СЭМ показано, что во всех случаях микроструктура поверхности синтезированных образцов представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов  $MgAl_2O_4$  с размерами от 10 до 500 мкм стехиометрического состава. В полученных образцах обнаружены локальные области, позволяющие рассмотреть динамику роста кристаллов в процессе кристаллизации расплава. Предложенный метод может найти применение при технологии отливки малогабаритных термостойких изделий.

**Ключевые слова:** синтез, керамика, шпинель, плазма, фазовые превращения, микроструктура

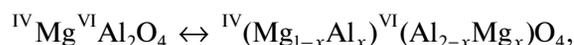
**DOI:** 10.31857/S0002337X23080146, **EDN:** IACAIX

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе алюмомагнезиальной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) обладают температурой плавления  $2135^\circ C$ , коэффициентом теплового расширения  $8.2 \times 10^{-6} C^{-1}$ , стойкостью к тепловому удару и химической инертностью [1–4]. Основным потребителем алюмомагнезиальной шпинели является огнеупорная и металлургическая промышленность [5–7]. Существуют два основных метода синтеза алюмомагнезиальной шпинели: твердофазный (метод спекания [8], электроплавки [9]) и химический (метод механохимического [10] и гидротермального синтеза [11]). Синтезированная твердофазной реакцией алюмомагнезиальная шпинель пригодна для промышленного производства огнеупоров. Мокрый химический метод подходит для приготовления оптически прозрачных керамических материалов, катализаторов и носителей катализаторов, датчиков влажности и т.д. В процессе синтеза керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели важно выбрать оптимальную температуру спекания, время изотермической выдержки, подходящие виды и количества минерализаторов, чтобы улучшить физико-механические характеристики готовых изделий. В последнее время стратегии получения шпинельной керамики  $MgAl_2O_4$  расширились за счет появления

новых технологий, которые также приблизили свойства изделий к теоретическим значениям.

В большинстве случаев алюмомагнезиальную шпинель получают при соотношении  $Al_2O_3$  и  $MgO$  71.7 : 28.3 мас. % [12]. В упорядоченной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) атомы Mg и Al находятся в тетраэдрической и октаэдрической позициях соответственно. Некоторые атомы Al входят в тетраэдрические позиции через переход порядок–беспорядок при высокой температуре:



где верхние индексы представляют собой координационные числа катионов, а  $x$  – доля атомов Al в тетраэдрических позициях, известная как параметр инверсии. Шпинели с  $x = 0$  и  $x = 1$  называются “нормальными” и “инверсными” соответственно [13].

Известные методы [8, 9] термического синтеза шпинели позволяют рассмотреть процессы, протекающие при структурофазовых изменениях в объемных материалах только до температуры не более  $\sim 2000$  К. Стоит отметить, что в области создания шпинелей существует способ применения теплового действия с использованием лазерной технологии [14]. Однако данный метод актуален для синтеза нанопорошков по механизму “испарение–конденсация”, где все реакции фазообра-

**Таблица 1.** Компонентный состав шихт

| Материал      | Содержание компонентов, мас. % |     |     |     |     |
|---------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|               | М-1                            | М-2 | М-3 | М-4 | М-5 |
| Бемит         | 50                             | 60  | 70  | 75  | 80  |
| Магнезит      | 50                             | 40  | 30  | 25  | 20  |
| $Al_2O_3/MgO$ | 1                              | 1.5 | 2.3 | 2.5 | 4   |

зования протекают в газовой среде, что эффективно с точки зрения синтеза нанопорошков из тугоплавких соединений. В работах [15–17] показан новый подход к синтезу керамических и стеклокристаллических материалов, основанный на использовании энергии термической плазмы. Используемый источник нагрева и плавления позволяет сформировать условия, в которых среднemasовая температура набегающего потока плазмы на порядок больше (10000 К) температуры плавления используемых материалов при синтезе шпинели. В предыдущей работе [18] показана возможность синтеза алюмомагнезиевой шпинели с массовым соотношением  $Al_2O_3/MgO = 2.53$ , установлены основные технологические параметры процесса.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения  $Al_2O_3/MgO$  в широком диапазоне варьирования от 1 до 4 на структурообразование и фазовый состав продуктов при синтезе шпинели методом плазменной плавки компонентов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методика их подготовки.** Для синтеза алюмомагнезиевой шпинели  $MgAl_2O_4$  использовались следующие материалы: источник оксида алюминия  $Al_2O_3$  – порошок бемита  $AlOОН$ , месторождение Северный Урал; источник оксида магния  $MgO$  – порошок магнезита  $MgCO_3$  Савинского месторождения, Иркутская область. Для проведения экспериментальных исследований используемые материалы проходили ряд подготовительных работ. Первый этап связан с изотермической выдержкой материалов в муфельной печи при температуре  $950^\circ C$  в течение 1 ч. На данном этапе происходит разложение магнезита  $MgCO_3$  до оксида магния  $MgO$ , а бемита  $AlOОН$  – до высокотемпературной модификации  $\alpha-Al_2O_3$ . На втором этапе подготавливался агломерированный порошок фракцией 2–3 мм из частиц эквивалентного диаметра 71–80 мкм. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт марки 6/1, применяемый при формовке порошков для керамики. Данная операция необходима для исключения выдувания мелкодисперсных частиц из зоны плавления.

Классическое массовое соотношение компонентов  $Al_2O_3/MgO$  для формирования алюмомаг-

незимальной шпинели  $MgAl_2O_4$  соответствует точному значению 2.53. С учетом возможных колебаний химического состава и частичного испарения материала при воздействии плазменной струи приготовлен ряд композиционных агломерированных порошков. В табл. 1 представлен компонентный состав приготовленных агломерированных порошков на основе продуктов изотермической выдержки.

**Методика эксперимента.** Экспериментальные исследования проводились на стенде, работающем по принципу инициирования плазменной струи в графитовом тигле (прямой нагрев). В процессе генерации плазменной струи осуществляется ее привязка на внутреннюю стенку графитового тигля, вследствие чего плавление материала протекает в условиях смешанного (кондуктивного, конвективного и радиационного) теплообмена. В процессе прогрева графитового тигля его электрическая проводимость увеличивается, что позволяет обеспечить движение дуги в рабочей области, способствующее равномерному плавлению материала. Данная схема электроплазменного стенда позволяет эффективно проводить плавление тугоплавких материалов, она апробирована при синтезе керамических материалов: муллита [15], форстерита [16], анортита [17].

Для проведения экспериментов использовалась навеска приготовленного агломерированного порошка в количестве 10 г, которая засыпалась в графитовый тигель высотой и внешним диаметром соответственно 60 и 30 мм, с толщиной стенки 3 мм. Параметры работы электроплазменного стенда были следующими: сила тока 100 А, напряжение 120 В, расход плазмообразующего газа (азота) 1.5 г/с, время воздействия 30 с. На выходе получались полусферические капли расплава диаметром 25, высотой 10 мм. Скорость охлаждения расплава при интенсивном теплообмене с окружающей средой составляла  $\sim 5^\circ C/с$ . В данной работе исследование влияния времени воздействия и мощностных характеристик электроплазменного стенда на синтез алюмомагнезиевой шпинели  $MgAl_2O_4$  не проводилось. Время плазменного воздействия было выбрано на основе ранее проведенных исследований [15–17] по синтезу материалов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

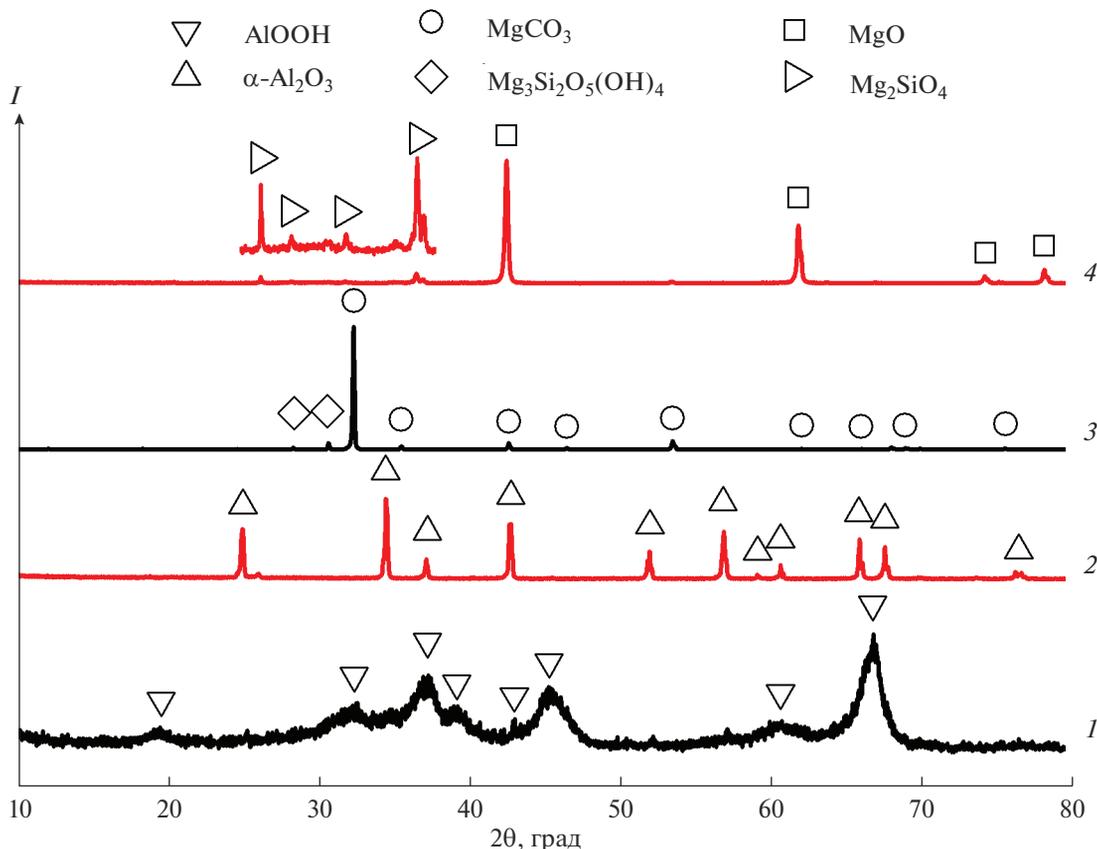


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы используемых материалов: 1, 2 – бемит, 3, 4 – магнезит; в исходном состоянии (1, 3), после изотермической выдержки (2, 4).

**Методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковых образцах фракции 71–80 мкм, с которых снимались спектры при температуре 298 К с использованием рентгеновского дифрактометра с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15405$  нм). Напряжение и ток составляли 40.0 кВ и 100.0 мА соответственно. Все дифракционные профили получены в непрерывном режиме в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$  при скорости сканирования 2 град/мин. Морфологию образцов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронно-ионном микроскопе FEI Quanta 200 3D (30 кВ). СЭМ-изображения были сняты при увеличении от 300 до 4000 раз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы используемых материалов в исходном состоянии и после изотермической выдержки. Исходные материалы представлены бемитом – скрытокристаллической фазой метагидроксида алюминия  $\text{AlOOH}$  и магнезитом – основной кристаллической фазой  $\text{MgCO}_3$  со слабыми следами клинохризотила  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . В

процессе изотермической выдержки ( $950^\circ\text{C}$ ) происходят фазовые изменения: бемит переходит в высокотемпературную модификацию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а магнезит  $\text{MgCO}_3$  термически диссоциирует с разложением на  $\text{MgO}$  и  $\text{CO}_2$ , при этом клинохризотил перекристаллизовывается в форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Полученные результаты согласуются с данными по термическому взаимодействию материалов данной группы [4].

По результатам РФА (рис. 2, кривая б) установлено, что синтезируемые образцы характеризуются высоким содержанием кристаллической алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , при этом в образцах М-1, М-2 и М-4, М-5 обнаружены вторичные фазы, такие как периклаз  $\text{MgO}$ , корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Для образцов М-1 и М-2 это обусловлено избыточным содержанием  $\text{MgO}$  в составе агломерированного порошка и незначительным содержанием  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  после изотермической выдержки магнезита (рис. 2, М-1, М-2). Формирование корундовой фазы, вероятно, достигается не участием ионов  $\text{Al}^{3+}$  в формировании решетки  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  во время диффузионного процесса на границе раздела фаз. В образцах М-4

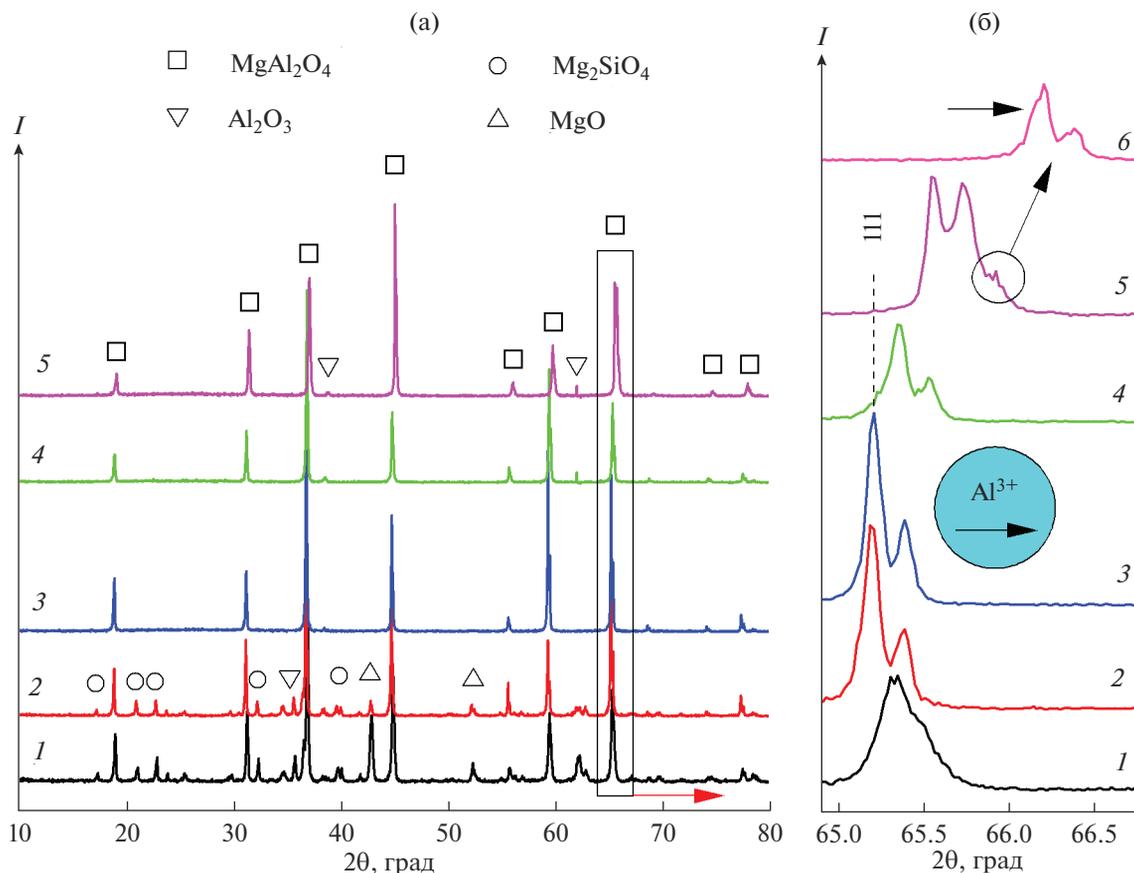
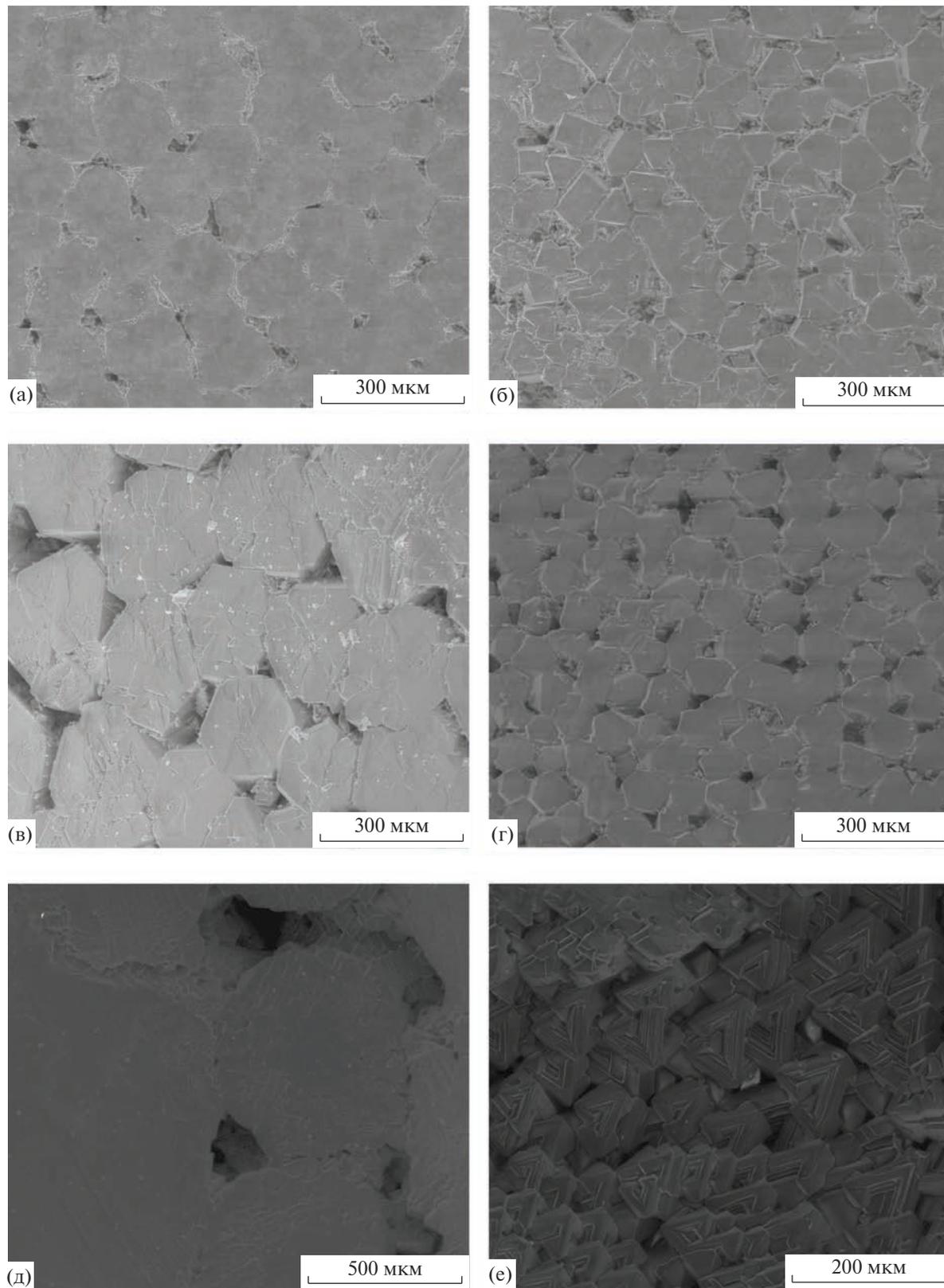


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов при различном  $N = Al_2O_3/MgO$  (а); характерный дифракционный пик 111  $MgAl_2O_4$  (б); 1 – М-1, 2 – М-2, 3 – М-3, 4 – М-4, 5 – М-5, 6 – образец 2 на рис. 1.

и М-5 на фоне доминирующей фазы  $MgAl_2O_4$  идентифицированы слабоинтенсивные рефлексы корундовой фазы, что также связано с избыточным содержанием  $Al_2O_3$  в составе агломерированного порошка. Mg-содержащие фазы не обнаружены в синтезируемых образцах М-4 и М-5, что свидетельствует о полном ионно-диффузионном процессе со стороны сформированной основной кристаллической фазы  $MgAl_2O_4$ . Образец М-3 обладает наибольшим набором дифракционных максимумов  $MgAl_2O_4$ , когда  $N = 2.5$ . На рис. 2б показано, что характерный брэгговский пик ( $\sim 65^\circ$ ) 111 кристаллической фазы  $MgAl_2O_4$  смещается в сторону большего угла  $2\theta$ . При этом отметим, что в образцах М-1 и М-5 с большим  $N$  наблюдается уширение дифракционного пика. По закону Брэгга–Вульфа параметр решетки имеет тенденцию к уменьшению. Это связано с увеличением содержания  $Al_2O_3$  в составе агломерированного порошка. Так как радиус у  $Al^{3+}$  (0.53 нм) меньше, чем у  $Mg^{2+}$  (0.67 нм), размер решетки постепенно уменьшается из-за уменьшения содержания Mg [19]. В образцах М-4 и М-5, в которых отношение  $Al_2O_3/MgO$  больше стехиометрического 2.3 (обра-

зец М-3), т.е. существует остаточный Al после образования фазы  $MgAl_2O_4$ , избыточные ионы  $Al^{3+}$  могут диффундировать в решетку  $MgAl_2O_4$  с образованием богатой алюминием шпинели, тем самым уменьшая размер решетки. Появление вторичных фаз  $Mg_2SiO_4$  и  $MgO$  в образцах М-1 и М-2 может быть связано с насыщением Mg, растворяющимся в  $MgAl_2O_4$ .

На рис. 3а–3д представлены электронные снимки поверхности синтезированных образцов. Характерной чертой синтезируемых образцов является образование призматических кристаллов со сходными текстурно-структурными признаками, имеющих четкое очертание граней. Размер кристаллов варьируется от 10 до 500 мкм. На рис. 3е представлена электронная микрофотография поверхности скола образца М-3 с  $N = 2.5$ . Микроструктура представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов алюмомагнезиальной шпинели, медианный размер которых составляет 50 мкм. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены соотношение Al/Mg и концентрация примесей в синтезируемых образцах (рис. 4). Повышенное содержание



**Рис. 3.** Электронные снимки поверхности синтезированных образцов: а – образец М-1, б – М-2, в – М-3, г – М-4, д – М-5, е – внешней скол поверхности образца М-3.

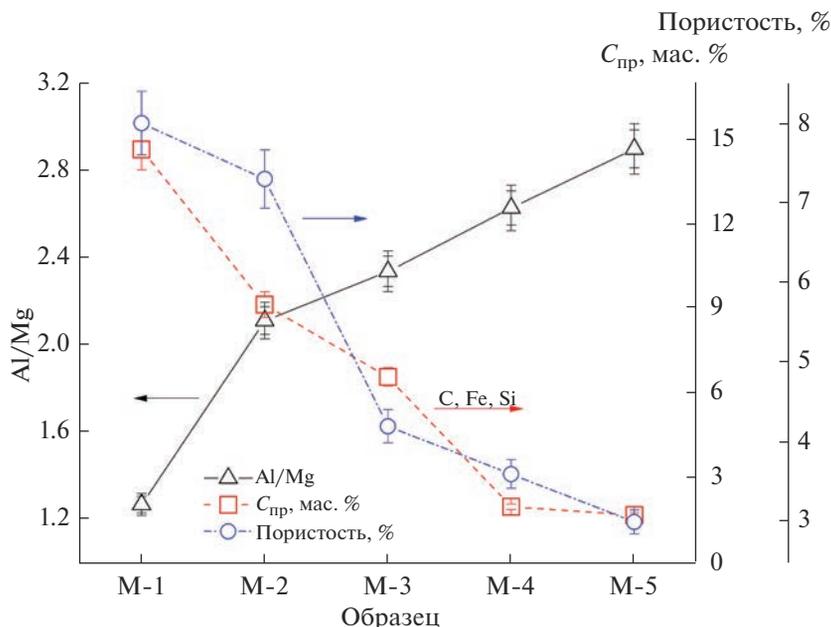


Рис. 4. Соотношение Al/Mg, концентрация примесей и пористость в синтезированных образцах шпинели.

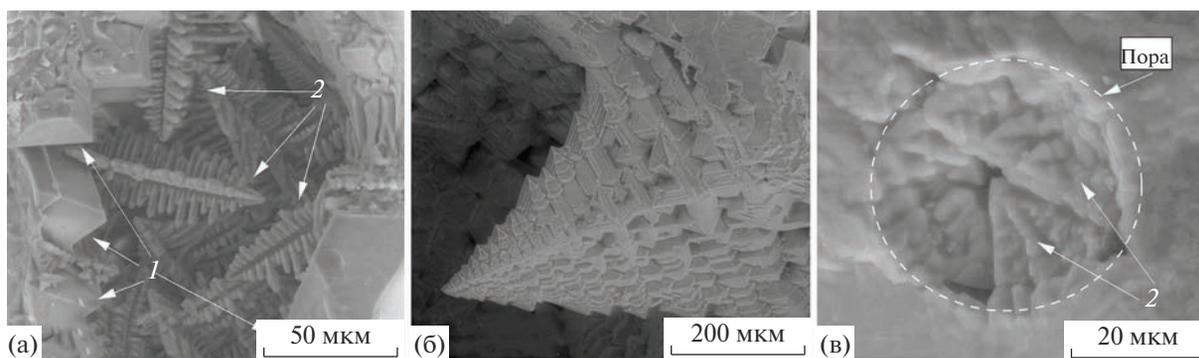


Рис. 5. СЭМ-изображения отдельных участков поверхностного скола образца M-3: а — область скопления октаэдрических и перьевидных кристаллов, б — отдельно взятый перьевидный кристалл, в — поровая область зарастания; 1 — октаэдрические кристаллы шпинели, 2 — перьевидные кристаллы шпинели.

примесей у образцов M-1 и M-2 вызвано влиянием ионов  $Fe^{3+}$  и  $Si^{4+}$  при образовании  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ . При этом известно [20], что форстерит  $Mg_2SiO_4$  взаимодействует с оксидом железа  $Fe_2O_3$  при температуре свыше  $1200^\circ C$  с образованием магниевого феррит-шпинели  $MgFe_2O_4$ . Затем соотношение Al/Mg увеличивается линейно и находится в пределах от 2.2 до 2.8. Стоит отметить, что пористость снижается пропорционально уменьшению содержания MgO в шихте.

На рис. 5 представлены электронные снимки динамики роста кристаллов алюмомагнезиальной шпинели на примере образца M-3. В процессе интенсивного теплообмена расплава с потоком термической плазмы протекает его кипение с образо-

ванием локальных газовых областей с повышенным содержанием паров  $Al_2O_3/MgO$ . Таким образом, процессы кристаллизации расплава и остывания газовой фазы сопряжены с двумя механизмами роста кристаллов: кристаллизацией кристаллов из жидкой фазы и конденсацией кристаллов из газовой фазы. На рис. 5а представлено поровое пространство с наличием октаэдрических (1) и перьевидных (2) кристаллов шпинели. Первыми из расплава кристаллизуются октаэдрические кристаллы шпинели, что согласуется с классическим механизмом образования кристаллов алюмомагнезиальной шпинели. При этом в газовых областях развит процесс конденсации газовой фазы с образованием дезориентированных в про-

странстве микрокристаллов остроугольной формы (2). Размер таких кристаллов может достигать 200 мкм (рис. 5б). Как показано на рис. 5в, при определенных условиях (размер пор, концентрация паров, температура и скорость охлаждения) кристаллы могут закупоривать поры за счет слияния в контактных областях с образованием цельного каркаса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез шпинели  $MgAl_2O_4$  в среде термической плазмы с различным массовым соотношением  $Al_2O_3/MgO$  от 1 до 4. Установлено, что характерный брэгговский пик ( $\sim 65^\circ$ ) 111 кристаллической фазы  $MgAl_2O_4$  смещается в сторону увеличения  $2\theta$  с уширением при избыточном содержании  $Al_2O_3$  в исходном составе.

Результаты СЭМ позволили установить, что в процессе кристаллизации протекает рост кристаллов не только по классическому механизму из расплава, но и из газовой фазы при конденсации насыщенного пара, находящегося в локальных областях матрицы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2023-0003 и гранта президента МК-66.2022.4.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chenguang L., Yuhong L., Tan S., Qing P., Fei G.* Oxygen Defects Stabilize the Crystal Structure of  $MgAl_2O_4$  Spinel under Irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 527. P. 151830. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151830>
2. *Masoud A.M., Rasoul S.M.* Devising a Novel Method of Producing High Transparent Magnesium Aluminate Spinel ( $MgAl_2O_4$ ) Ceramics Body Using Synthesized LiF Nanopowder and Spark Plasma Sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 250. P. 123035. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123035>
3. *Soumen P., Bandyopadhyay A.K., Pal P.G., Mukherjee S., Samaddar B.N.* Sintering Behaviour of Spinel–Alumina Composites // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 2. P. 169–176. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0026-8>
4. *Emre Y., Claude C., Sedat A.* Microstructural Development of Interface Layers between Co-Sintered Alumina and Spinel Compacts // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1649–1659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.020>
5. *Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М.* Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели // *Новые огнеупоры.* 2019. № 1. С. 37–42. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-37-42>
6. *Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Глазков М.А.* Спекание периклаза на бруситалюмофосфатной связке // *Стекло и керамика.* 2020. № 9. С. 16–20.
7. *Ульянова А.В.* Получение плотной керамики на основе алюмомагниевого шпинели путем формирования твердых растворов в системе  $MgAl_2O_4-Ga_2O_3$  // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1143–1149. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080304>
8. *Ко. У.-С.* Influence of the Characteristics of Spinel on the Slagresistance of  $Al_2O_3-MgO$  and  $Al_2O_3$ -Spinel Castables // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 83. № 9. P. 2333–2335. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01559.x>
9. *Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Саламатов В.Г., Сайков И.В., Ковалев Д.Ю.* Синтез шпинели  $MgAl_2O_4$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 151–159. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2001011X>
10. *Сенина М.О., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И., Бойко А.В., Педченко М.С.* Влияние концентрации  $V_2O_5$  на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 8. С. 898–902. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080141>
11. *Гольева Е.В., Дунаев А.А., Чмель А.Е., Щербаков И.П.* Влияние легирования керамики  $MgAl_2O_4$  оксидом хрома на характер микроповреждений при точечном ударе // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 442–448. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030052>
12. *Yanqiu J., Qiang L., Xinyu M., Sha S., Xiaoying L., Xin L., Tengfei X., Jiang L.* Influence of Presintering Temperature on Magnesium Aluminate Spinel Transparent Ceramics Fabricated by Solid-State Reactive Sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022. V. 19. P. 367–374. <https://doi.org/10.1111/ijac.13888>
13. *Slotznick S.P., Shim S.-H.* In Situ Raman Spectroscopy Measurements of  $MgAl_2O_4$  Spinel up to  $1400^\circ C$  // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 470–476. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
14. *Osipov V.V., Solomonov V.I., Platonov V.V. et al.* Synthesis of Fe: $MgAl_2O_4$  Nanopowders into Laser Plum // *Int. Res. J.* 2018. V. 8. № 74. P. 32–39. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2018.74.8.005>
15. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е.* Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // *Физика и*

- химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 630–634.  
<https://doi.org/10.31857/S0132665121100619>
16. *Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Уиков В.А., Зорин Д.А.* Получение стеклокерамики системы  $MgO-SiO_2$  методом плазменной плавки // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 24. С. 15–18.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.24.54017.19278>
17. *Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Семеновых М.А.* Плазмохимический синтез анортита // Изв. вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 6 (775). С. 139–144.  
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/139>
18. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б.* Синтез алюмомагнезимальной керамики  $MgAl_2O_3$  в среде термической плазмы // Вестн. Томского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2022. Т. 24. № 3. С. 138–146.  
<https://doi.org/10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146>
19. *Mohapatra D., Sarkar D.* Preparation of  $MgO-MgAl_2O_4$  Composite for Refractory Application // J. Mater. Process. Technol. 2007. V. 189. P. 279–283.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.037>
20. *Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.* Огнеупоры из форстеритового концентрата ковдорского горнообогатительного комбината // Тр.Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2-2. С. 808–814.  
<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.808-814>