

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 666.862(22+23):620.181:666.3:61

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОКЕРАМИКИ

А. А. ХАНАМИРОВА

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 IX 1998

Разработан одностадийный термохимический способ получения малощелочного высокодисперсного оксида алюминия с повышенными значениями твердости, прочности, коррозионной устойчивости, износостойкости, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к корунду для производства биокерамики.

Табл. 1, библиографических ссылок 34.

В разные исторические периоды для изготовления протезных конструкций или замещения внутренних органов человека применялись металлы, углеродные, органические и керамические материалы [1-4]. Однако металлические, углеродные и пластмассовые протезы по химической природе существенно отличаются от живой ткани и не образуют с ней биологической связи. Наиболее перспективным материалом для эндопротезирования признана биокерамика — биоинертная (на основе оксида алюминия) и биоактивная (на основе фосфатов кальция, гидроксипатита, биоситаллов) [1-4].

Корундовая керамика более 25 лет повсеместно успешно применяется в клинической практике в хирургической ортопедии и стоматологии для замещения костных дефектов в виде имплантатов и эндопротезов всей костно-хрящевой системы человека [5].

Корундовая керамика имеет неоспоримые преимущества перед другими материалами для эндопротезирования. Однако высокие свойства Al_2O_3 , его поведение при спекании и свойства образующейся корундовой керамики резко ухудшаются при увеличении крупности зерен глинозема и содержания в нем примеси щелочных металлов [6,7]. Поверхностная энергия Al_2O_3 становится достаточной

для полного рекристаллизационного спекания корунда только при величине его зерен, равной 1-2 *мкм* [8].

Предложено много способов очистки глинозема от примеси ионов щелочных металлов и увеличения его дисперсности, а также технологий плотной и пористой корундовой биокерамики.

Исследования по созданию плотной корундовой керамики из малощелочного тонкодисперсного глинозема отражены в работах [9,10].

Целью данного исследования было получение из крупнозернистого технического гидроксида алюминия путем его одностадийной термохимической обработки малощелочного высокодисперсного коррозийноустойчивого и износостойкого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с повышенными прочностными свойствами и корундовой биокерамики на его основе.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран технический гидроксид алюминия (ТГА). Он представлен гидраргиллитом (ГГ) и содержит в качестве основных примесей (масс.%)^{*}: 0,430 R_2O (в основном в виде Na_2O), 0,011 SiO_2 , 0,026 Fe_2O_3 , 0,026 CaO и 34,5 п.п. Было рассчитано, что в общем балансе соединений щелочных металлов, содержащихся в ТГА, 0,260% R_2O представляют собой соединения щелочных металлов, адсорбированные поверхностью ГГ, 0,159% R_2O находится в составе остатков маточного раствора, заполняющего межкристалльное пространство в сростках кристаллов ГГ и частично входящего в их структуру, 0,011% R_2O связано в гидроалюмосиликаты натрия. Размер монокристаллов, слагающих агрегаты ГГ, 4-13 *мкм*, количество отдельных монокристаллов — 1%. Размер агрегатов 13-105 *мкм* (10% размером 13-15 *мкм*, 5% — 15-26, 30% — 26-40, 54% более 40 *мкм*).

В определенных условиях одностадийной термической обработки ТГА может быть получен малощелочной высокодисперсный корунд, обладающий свойствами, необходимыми для мягкого полирования [11,12].

Для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, удовлетворяющего жестким требованиям, предъявленным к оксиду алюминия для корундовой биокерамики [13], ТГА подвергался одностадийной термической обработке в присутствии химических соединений, которые, согласно имеющимся литературным данным, придают корунду необходимые свойства. В качестве таких добавок к ТГА использовали в разных количествах и соотношениях минерализаторы [нитрат алюминия нонагидрат

^{*} Содержание примесей в $\text{Al}(\text{OH})_3$ отнесено к Al_2O_3 , содержание R_2O ($\Sigma\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) приведено в пересчете на Na_2O .

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ацетат алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, цитрат алюминия $\text{Al} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, малощелочной высокодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,05% Na_2O , 0,7-2 мкм), фторид аммония NH_4F и модификаторы [нитрат марганца гексагидрат $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетат марганца тетрагидрат $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, цитрат марганца гидрат $\text{Mn} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитрат серебра AgNO_3]. Композиции из минерализаторов и модификаторов составляли с учетом их свойств и характера разложения при нагревании. На стадии приготовления шликера получаемый корунд смешивали с раствором хлорида магния (из расчета 0,06% MgCl_2 к массе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также с растворами лимонной кислоты или оксаэтилированного изооктилфенола (неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7) (из расчета 0,05% $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$ или ПАВ к массе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Химические соединения, значительно более дисперсные, чем ТГА, добавляли к нему в виде насыщенных растворов, полученную пульпу тщательно перемешивали и высушивали на воздухе. Такой прием обеспечивал равномерное распределение компонентов в пробах и их максимальную гомогенность, которая сохранялась в течение всего процесса нагревания смеси и способствовала снижению температуры полиморфных превращений $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Нагрев смеси ТГА с добавками проводили в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин при температурах 1000, 1100, 1125, 1150°C и экспозициях 1, 2, 3 и 5 ч.

В исходных и конечных пробах определяли содержание примесей, дисперсный и фазово-минералогический составы и плотность химическим, фотометрическим, кристаллооптическим и пикнометрическим методами [14], микроструктуру поверхности и пористость — расчетом показателей маслостойкости [15]. Фазовый состав конечных проб контролировался рентгенографическим анализом.

Спекание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с получением плотной корундовой керамики и эндопротезов различной конфигурации для хирургии и стоматологии осуществляли по технологии, разработанной авторами работы [16].

Определяли механические свойства (прочность на сжатие, модуль Юнга) керамики, ее биологическую и химическую устойчивость (поведение в физиологическом растворе и воде)* и сопротивление коррозии (поведение в коррозионной среде — фосфатно-бикарбонатном растворе Рингера) [13].

В результате проведенных исследований установлены оптимальные вещественный и количественный составы композиций из мине-

* Автор благодарит за помощь в проведении исследований канд. техн. наук К.А.Карепяна (Институт механики НАН РА) и канд. мед. наук М.А.Александряна (Республиканский гематологический центр им. Р.Еоляна МЗ РА).

рализаторов и модификаторов (табл.) и оптимальные условия термической обработки смеси ТГА с указанными композициями химических соединений (температура — 1100°C, экспозиция — 3 ч), при которых образуется малощелочной (0,048-0,056% Na₂O), практически монокристалльный (100% частиц размером 0,7-2 мкм) глубокопрокаленный (97-98% α-Al₂O₃) глинозем, имеющий кристаллическую структуру α-Al₂O₃, по всему объему которого равномерно и тонко распределены включения Mn²⁺ и Ag⁺. Исследование керамики, полученной при спекании такого глинозема, показало, что она химически и биологически инертна, коррозионноустойчива, обладает составом, микроструктурой, плотностью и прочностью, соответствующими требованиям, предъявляемым к корундовой биокерамике [4,13,16].

Таблица

Состав композиций из минерализаторов и модификаторов, в присутствии которых при термической обработке ТГА при температуре 1100°C и продолжительности 3 ч образуется малощелочной высокодисперсный корунд (α-Al₂O₃)

Серия	Состав композиций из минерализаторов и модификаторов (масс.%)					
I	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F					
	5	+	4	+	3,2	+ 0,8
	6	+	3	+	3,9	+ 0,8
	7	+	2	+	3,2	+ 1,0
II	Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ + Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F + α-Al ₂ O ₃					
	2,2	+	3,5	+	3,2	+ 0,8 + 0,2
	2,6	+	2,0	+	3,2	+ 0,8 + 0,2
	3,0	+	1,7	+	3,9	+ 1,0 + 0,2
III	Al·C ₆ H ₅ O ₇ + Mn·C ₆ H ₆ O ₇ ·H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F + α-Al ₂ O ₃					
	2,9	+	3,7	+	3,2	+ 0,8 + 0,2
	3,5	+	2,8	+	3,2	+ 0,8 + 0,2
	4,0	+	1,9	+	3,9	+ 0,8 + 0,2

Обсуждение результатов

Все соли, применяемые в качестве добавок к ТГА, дисперсны и термически нестойки. Они разлагаются в температурном интервале превращения ГГ в бемит (Бе) и Бе в γ-Al₂O₃, образуя, с одной стороны, пары воды и газы и, с другой стороны, гидроксиды и оксиды соответствующих элементов [12]. Выделяющиеся при разложении кристаллогидратов алюминия и марганца пары воды и газы N₂O₅,

NH_3 , CO_2 , HF сорбируются на поверхности частиц ГГ и Бе и проникают в объем кристаллов, понижая их прочность, способствуя диспергированию частиц ГГ и Бе и ускоренному выделению из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH кристаллизационной воды. Присутствие в системе $\text{Al}(\text{OH})_3$ - α - Al_2O_3 газов NH_3 и HF , как было показано в работах [17-19], приводит к понижению температуры и уменьшению продолжительности фазовых превращений при разложении ГГ и солей алюминия, стабилизации размера кристаллов γ - Al_2O_3 . С ускорением процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ под воздействием паров воды и газов, выделяющихся при разложении солей, ускоряется миграция из объема ГГ на его поверхность ионов щелочных металлов [20], которые затем соединяются с молекулами газов, сорбированных на этой поверхности, с образованием NaNO_3 , Na_2CO_3 , NaF , частично улетучивающихся в процессе кальцинации ТГА.

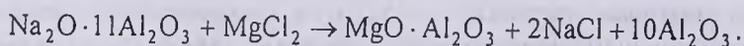
Гидроксиды и оксиды алюминия, марганца и серебра, образовавшиеся при кристаллографических преобразованиях соответствующих солей при их нагревании, обладают повышенными дисперсностью и реакционной способностью (эффект Хедвалла) [21], в результате чего создаются наилучшие условия для поверхностной самодиффузии и объемной взаимной диффузии ионов Al^{3+} , Mn^{2+} и Ag^+ . При этом повышается скорость топохимических реакций и снижается температура превращения γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Образующиеся при разложении солей алюминия рентгеноаморфные гидроксиды алюминия равномерно распределены по всей массе ГГ и Бе и вследствие этого становятся центрами кристаллизации высокодисперсного корунда [12]. Образованию новых центров кристаллизации корунда и снижению температуры перехода γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 значительно способствует добавка к ТГА небольших количеств тонкодисперсного α - Al_2O_3 [22]. Было отмечено [23], что α - Al_2O_3 , выделяющийся при разложении кристаллогидрата нитрата алюминия, отличается повышенной механической прочностью, обусловленной, по видимому, тем, что промежуточные основные соли в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \alpha$ - Al_2O_3 (оксинитраты) обладают полимерными свойствами и образуют прочные многоядерные высокополимерные формы [24].

При нагревании солей Mn^{2+} и Ag^+ образуются оксиды этих металлов, которые вступают с Al_2O_3 в твердофазные реакции с образованием алюмомарганцевой шпинели MnAl_2O_4 и двойного химического соединения $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что сопровождается изменением микроструктуры Al_2O_3 . В связи с тем, что ионный радиус Al^{3+} значительно меньше ионных радиусов Mn^{2+} и Ag^+ , при внедрении их в решетку Al_2O_3 параметр ее увеличивается, кристаллическая решетка искажается в областях возникновения вакансий [25]. Такие

изменения в решетке Al_2O_3 приводят к образованию тонкой кристаллической структуры корунда, повышению прочности, жесткости, коррозионно- и износостойкости его частиц [21,25-27].

Качество спеченной корундовой керамики, как известно, зависит не только от свойств исходного корунда, но и от равномерного распределения в ней частиц $\alpha-Al_2O_3$. Высокодисперсный (0,7-2 мкм) корунд обладает большой поверхностной энергией, в связи с чем получение из него однородных водных шликеров затруднено из-за их агрегативной и седиментационной неустойчивости. Образование агрегатов из мельчайших частиц суспензии, несущих на своей поверхности двойной электрический слой, и осаждение частиц под действием гравитационных сил могут явиться при дальнейшем спекании причиной разнотолщинности получаемой керамики по высоте и неоднородности по зерновому составу [6]. Добавление к $\alpha-Al_2O_3$ на стадии приготовления шликера небольших количеств лимонной кислоты или ПАВ, адсорбирующихся на межфазных границах поверхности частиц корунда, содействует их самопроизвольному диспергированию, преодолению значительных по величине молекулярных сил сцепления частиц в агрегаты, обеспечивает стабилизацию высокодисперсной водной суспензии корунда, улучшает качество шликера, позволяет образовать гелеобразные структуры, что приводит к более полному протеканию физико-химических процессов при спекании, понижению температуры образования керамики, повышению ее механической и коррозионной стойкости [28-31]. При этом неионогенный ОП-7 не образует структур в поверхностных слоях частиц $\alpha-Al_2O_3$ [28], а карбоксильные группы лимонной кислоты непосредственно взаимодействуют с поверхностными атомами алюминия в $\alpha-Al_2O_3$ с образованием сравнительно устойчивых комплексов [29].

Раствор хлорида магния, добавляемый в шликер, обеспечивает высокую степень очистки $\alpha-Al_2O_3$ от остаточных ионов щелочных металлов в процессе спекания и необходимое содержание модификатора кристаллической структуры керамики. Уменьшение содержания ионов Na^+ в корунде при этом обусловлено способностью алюмината натрия к обмену основаниями, а также испарением образующегося хлорида натрия [6]:



Алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$, структура которой подробно обсуждена в работах [32,33], в виде мельчайших изометрических зерен располагается на межкристалльных границах $\alpha-Al_2O_3$, задерживая рост его кристаллов при спекании и способствуя образованию мелкокристаллической плотной керамики с повышенными механи-

ческими и диэлектрическими свойствами [6,21]. Тонко распределенная по всему объему α - Al_2O_3 алюмомарганцовая шпинель MnAl_2O_4 , образовавшаяся при термическом разложении ТГА в присутствии солей марганца, так же, как и алюмомагниева шпинель MgAl_2O_4 , является модификатором процесса спекания корунда [34].

Таким образом, разработан эффективный способ термохимического разложения технического гидроксида алюминия в присутствии минерализаторов и модификаторов с определенными свойствами, позволяющий в одну стадию проводить активирование, диспергирование и очистку глинозема от примеси ионов щелочных металлов и получать малощелочной высокодисперсный корунд, обладающий высокой прочностью, плотностью, твердостью, коррозионной устойчивостью, в значительно более мягких условиях, чем по промышленной технологии.

ԿԵՆՍԱԽԵՏԵՂ ԵՆԻ ԱՐՏԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ

Մշակված է տեխնիկական ալյումինի հիդրօքսիդից սակավահիմնային գերմանր, խորը չիկացած, բարձր ամրությամբ, պնդությամբ, խտությամբ, կոռոզիակայունությամբ, մաշակայունությամբ ալյումինի օքսիդի միափուլ շերտաքիմիական եղանակ: Ալյումինի հիդրօքսիդի շերտային մշակումը իրագործված է հանքայնարարների և բարեփոխիչների ներկայությամբ, որոնք ստացված կորունդին հաղորդում են անհրաժեշտ հատկություններ: Առաջացած կորունդի եռակալումը կատարված է մագնեզիումի քլորիդի և օրգանական քիմիական միացությունների ներկայությամբ: Ծշտված են հանքայնարարներից և բարեփոխիչներից բաղկացած կոմպոզիցիաների լավագույն նյութեղեն և քանակային կազմերը և հավելանյութերով տեխնիկական ալյումինի հիդրօքսիդի շերտային մշակման լավագույն պայմանները (շերտաստիճան - 1100°C , տևողություն - 3ժ): Լավագույն պայմաններում առաջանում են սակավահիմնային (0,048-0,056% Na_2O) գերմանր (0,7-2 մկմ) կորունդ, որը օժտված է բարձր մեխանիկական, կինսաբանական, եռակալման հատկություններով և համապատասխանում է արգանահողի կինսախեցեղենի արտադրության համար անհրաժեշտ բոլոր պահանջներին:

A METHOD OF PREPARATION OF ALUMINUM OXIDE FOR BIOCERAMICS PRODUCTION

A. A. KHANAMIROVA

It was worked out a one-step thermochemical method of preparation low-alkaline high-dispersity deep-calcined aluminum oxide with higher indices of strength, solidity, density, corrosion stability and wear stability from technical grade aluminum hydroxide.

The thermal decomposition of aluminum hydroxide was being carried out in presence of mineralizers and modifiers, which impart the forming corundum necessary properties.

Caking of the resultant corundum was carried out in presence of magnesium chloride and organic chemical compounds.

Optimal substantial and quantitative compositions from mineralizers and modifiers and optimal parameters of thermal treatment of aluminum hydroxide with additive (temperature – 1100°C, exposition 3 hours) have been determined. In optimal conditions it forms low-alkaline (0,048-0,056% Na₂O) high-dispersed (0,7-2 *mkm*) corundum that shows high mechanical, biological, caking properties and is suitable for bioceramics production.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hulbert S.F., Hench L.L., Forbers D., Bowman L.S.* // *Ceram. Int.*, 1982, v.8, №4, p.131.
- [2] *Scheppard L.M.* // *Mater. Eng.*, 1984, v.98, №4, p.37.
- [3] *Власов А.С., Карабанова Т.А.* // *Стекло и керамика*, 1993, №9-10, с.23.
- [4] *Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю.* // *Изв. РАН (серия хим.)*, 1997, №2, с.246.
- [5] *Гудушаури О.Н.* // *Ортопедия, травматология*, 1979, №7, с.19.
- [6] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* *Корундовые огнеупоры и керамика*. М., *Металлургия*, 1981, с.168
- [7] *Ханамирова А.А.* *Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей*. Ереван, *Изд. АН АрмССР*, 1983, с.243.
- [8] *Mortel H., Nink H.* // *Ver. Deut. Keram. Gesel.*, 1978, Bd. 55, h.4, s.202.
- [9] *Ханамирова А.А., Дегтярева Э.В., Боярина И.Л.* // *Огнеупоры*, 1984, №10, с.13.
- [10] *Дегтярева Э.В., Боярина И.Л., Ханамирова А.А.* // *Огнеупоры*, 1989, №1, с.15.
- [11] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // *Хим. ж. Армении*, 1998, т.51, №2, с.11.
- [12] *Ханамирова А.А., Аветисян А.В., Аветисян В.Г., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // *Хим. ж. Армении*, 1999, т.52, №1-2, с.28.
- [13] *Имплантаты для хирургии. Керамические материалы на основе глинозема (оксида алюминия). Международный стандарт №6474-81 (E), ИСО*, 1984, с.4.
- [14] *Глинозем. СТ СЭВ 455-77; ГОСТ 25733-83, 25734-83.*
- [15] *Метод определения маслосемкости. ГОСТ 2111.98-7, п.1, с.21.*
- [16] *Корж А.А., Дегтярева Э.В., Грунтовский Г.Х.* // *Ортопедия, травматология, протезирование*, 1981, №11, с.5.
- [17] *Кукулина В.И., Левицкий Э.А., Плясова Л.М., Жарков В.И.* // *Кинетика и катализ*, 1972, т.13, №5, с.1269.
- [18] *Пыльнов А.А., Филиппов С.Н., Пицына Л.Г.* // *Тезисы докл. Всесоюз. совещ. по химии тверд. тела*, 11-13 июня 1985 г., ч.1. Свердловск, 1985, с.127.
- [19] *Устенко Т.И., Теваленков В.А.* // *Тезисы докл. 14-ой Всесоюз. научно-техн. конф. по технологии неорганических веществ и минер. удобрений*, 25-27 мая 1988 г., ч.1. Львов, 1988, с.38.
- [20] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Симонян Б.Н.* // *Комплексное использование минерального сырья*, 1985, №2, с.56.
- [21] *Третьяков Ю.Д.* *Твердофазные реакции*. М., *Химия*, 1978, с.359.
- [22] *Yoshizawa Yu-ichi, Saito Fumio* // *J. Soc. Powder Technol., Jap.*, 1996, v.33, №11, p.842.
- [23] *Дробот Н.М., Хазанов Е.И.* // *ЖПХ*, 1969, т.42, №12, с.2668.
- [24] *Лепинь Л.В., Вайваде А.Я.* // *ЖФХ*, 1953, т.27, №2, с.217.
- [25] *Лукин Е.С.* // *Огнеупоры и техн. керамика*, 1996, №7, с.2.
- [26] *Qzawa M., Kato O., Suzuki S. et al.* // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, v.15, №7, p.564.

- [27] Tuan W.H., Chou M.B. // J. Eur. Ceram. Soc. [Int. J. High Techn. Ceram.], 1996, v.16, №5, p.583.
- [28] Ребиндер П.А. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева, 1959, т.4, №5, с.554.
- [29] Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. // J. Amer. Ceram. Soc., 1996, v.79, №7, p.1857.
- [30] Сидоров Ю.А., Киричек А.А., Костюк Д.В. // Стекло и керамика, 1989, №3, с.20.
- [31] Масленникова Г.Н., Бешенцев В.Д. // Стекло и керамика, 1990, №12, с.3.
- [32] Мороз Э.М. // ЖПХ, 1996, т.69, №11, с.1764.
- [33] Иванова А.С. // ЖПХ, 1996, т.69, №11, с.1790.
- [34] Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., Госстройиздат, 1961, с.209.